DAS
DIPSEUDOCUMYLPHENYLARSIN, DAS M-DIXYLYLPHENYLARSIN UND IHRE DERIVATE.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

ADOLF ROTTER

AUS WIEN.

ROSTOCK.

CARL BOLDT'SCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1902.

Referent: Herr Prof. Dr. **Michaelis.**

SEINEN LIEBEN ELTERN

IN INNIGSTER DANKBARKEIT

GEWIDMET

DER VERFASSER.

Einleitung.

Im Jahre 1869 stellten Mendelejeff und Lothar Meyer das Gesetz der Periodicität der Elemente auf, wonach die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen periodische Funktionen der Atomgewichte darstellen.

Unter diesen Eigenschaften ist die Wertigkeit oder Valenz eine der wichtigsten.

Nun zeigen aber viele Elemente die Fähigkeit, mit verschiedenen Wertigkeiten auftreten zu können. Dieses ist besonders auch bei der fünften Gruppe des periodischen Systems, der Stickstoffgruppe — welcher die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth angehören — zu beobachten, indem die Glieder derselben sowohl dreiwertig wie auch fünfwertig fungieren und leicht aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand übergeführt werden können.

Zum Studium dieser Eigenschaft genügten die anorganischen Verbindungen nicht, da hierbei vielfach das Sättigungsvermögen schon durch Aufnahme dreier Atome einwertiger Elemente erschöpft ist.

Man griff daher zu den organischen Verbindungen, d. h. zu Verbindungen dieser Elemente mit organischen Radikalen.

Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit Radikalen der aliphatischen Reihe kennt man schon seit langer Zeit, aber die entsprechenden Verbindungen mit

Radikalen der aromatischen Reihe sind erst seit den letzten drei Jahrzehnten bekannt, und zwar wurde die erste derartige Verbindung: das Triphenylamin von Merz und Weith[1] im Jahre 1873 durch Erhitzen von Kaliumanilin mit Brombenzol dargestellt.

Fast zur selben Zeit wurde von A. W. Hofmann[2] das Benzylphosphin durch Einwirkung von Jodphosphonium auf Benzylchlorid bei Gegenwart von Zinkoxyd dargestellt.

Da hier das aromatische Radikal durch die CH_2-Gruppe an dem Phosphor gebunden war, können wir diese Verbindung eigentlich nur als einen Übergang der aliphatischen zu den aromatischen Phosphinen bezeichnen.

Erst A. Michaelis[3] gelang es, die erste rein aromatische Phosphorverbindung darzustellen, in welcher also der Phosphor direkt mit dem Benzolkern verbunden war.

Es war dies das Phosphenylchlorid, auch Phenylphosphorchlorür oder Phenylchlorphosphin genannt.

Michaelis stellte diese Verbindung dar durch Umsetzung von Phosphorchlorür mit Benzol bei hoher Temperatur in einem eigens zu diesem Zwecke konstruierten Apparate (Phosphenylapparat) oder, wenn auch mit einer geringeren Ausbeute, durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf Phosphorchlorür.

Bald darauf wurde auch die erste aromatische Arsenverbindung: das Monophenylarsenchlorür[4] von A. Michaelis dargestellt; im Jahre 1886 wurden von demselben Forscher die erste aromatische Antimonverbindung: das Triphenylstibin[5] und dann das Wismuthtriphenyl[6] erhalten.

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. 1514.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. V. 100.

[3] Ber. d. deutsch. chem. Ges. VI. 602. 816 u. VIII. 922. 1316. Annal. Chem. u. Pharm. 181. 281.

[4] Annal. d. Chem. u. Pharm. 181. 283.

[5] Annal. d. Chem. u. Pharm. 233. 39.

[6] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX. 53.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle eine kurze chronologische Entwicklung der organischen Arsenverbindungen folgen zu lassen.

Im Jahre 1760 wurde von Cadet die erste organische Arsenverbindung dargestellt; es war dies eine schwere, rauchende, an der Luft leicht entzündliche Flüssigkeit von widerlichem Geruch, die durch Destillation von arseniger Säure mit Kaliumacetat erhalten wurde.

Diese unter dem Namen Cadets „rauchende arsenikalische Flüssigkeit" bekannte Arsenverbindung wurde von Thénard (1804), Berzelius und Dumas eingehenden Untersuchungen unterzogen, bis es endlich Bunsen[1] 1839 gelang, die wahre Zusammensetzung des Körpers zu ermitteln. Er zeigte, dass in der Flüssigkeit ein Radikal C_2H_6As enthalten sei, und es gelang ihm, auch dieses Radikal zu isolieren, das er wegen seines furchtbar widrigen und ekelerregenden Geruches auf Berzelius' Vorschlag: „Kakodyl" nannte.

Später beschäftigten sich noch Kolbe und Frankland[2] mit der Konstitution dieses Radikals.

Cahours und Riche[3] stellten 1853 ein festes, krystallisiertes Jodarsinmethylium dar, Landolt[4] und Wöhler[5] eine dem Kakodyl analoge Aethylverbindung und 1858 gewann Baeyer[6] die erste Arsenomonomethyl-Verbindung, während 1859 Cahours[7] das Trimethylarsin und Tetramethylarsoniumverbindungen untersuchte.

A. W. Hofmann[8], welcher sich vielfach auf diesem Gebiete beschäftigte, stellte das Vinyltrimethyl-

[1] Bunsen. Annal. d. Chem. u. Pharm. 24, 271; 27, 148; 37, 1; 42, 14; 46, 1.

[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. 71, 215.

[3] Compt. rendues, 36, 1001; 39, 541.

[4] Annal. d. Chem. u. Pharm. 89, 301.

[5] Annal. d. Chem. u. Pharm. 103, 375.

[6] Annal. d. Chem. u. Pharm. 107, 257.

[7] Compt. rendues, 49, 57.

[8] Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. 1, 306.

arsoniumbromid und eine Reihe von Diarsonium, Phospharsonium und Arsammoniumverbindungen[1] dar.

Ein ganz neues und umfangreiches Gebiet aber wurde von A. Michaelis[2] eröffnet durch Einführung des Arsens in die aromatische Reihe.

Die erste derartige Verbindung war das schon eingangs erwähnte Monophenylarsenchlorür; es gelang ihm, diesen Körper analog der Phosphorverbindung aus Arsenchlorür und Benzol bei Anwendung des Phosphenylapparates, wenngleich in geringer Ausbeute darzustellen; dagegen führte die Friedel und Crafts'sche Synthese zu negativen Resultaten.

Weit günstiger, fast quantitativ verlief die Einwirkung des Arsenchlorürs auf Quecksilberdiphenyl:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2\,AsCl_3 = 2\,C_6H_5AsCl_2 + HgCl_2.$$

Das hierbei erhaltene Monophenylarsenchlorür bildet eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die bei 252—255° siedet und bei gewöhnlicher Temperatur einen schwachen, in der Wärme dagegen einen stechenden Geruch besitzt und auf der Haut schmerzhafte Wunden erzeugt.

Den ersten Versuch, ein tertiäres Arsin darzustellen, unternahmen 1879 ebenfalls A. Michaelis und La Coste[3], indem sie Quecksilberdiphenyl auf Monophenylarsenchlorür bei 300° einwirken liessen.

$$C_6H_5AsCl_2 + 2\,Hg(C_6H_5)_2 = As(C_6H_5)_3 + 2\,HgCl.C_6H_5.$$

Sie erhielten hierbei das Triphenylarsin, aber nur in sehr geringer Ausbeute.

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl.-Bd. 1. 306, 316, 317.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. VIII. 1316; IX. 1566; X. 622; Annal. d. Chem. u. Pharm. 181. 283.

[3] A. Michaelis u. la Coste. Annal. d. Chem. u. Pharm. 201, 237.

Dagegen liess sich diese Verbindung leicht durch rasches Erhitzen von Monophenylarsenoxyd auf 180—200° darstellen, wobei sich nebenbei Arsentrioxyd bildet:

$$3\,C_6H_5AsO = (C_6H_5)_3As + As_2O_3.$$

Analoge Versuche wurden mit dem Ortho- und Para-Monotolylarsinoxyd unternommen; es trat zwar bei Beiden Abspaltung von Arsentrioxyd ein, aber nur das Para-tritolylarsin konnte isoliert werden, während die Ortho-verbindung als Harz zurückblieb.

Aber alle diese Versuche ergaben nur geringe Ausbeute, so dass die weitere Untersuchung der erhaltenen Körper nur mit grossen Schwierigkeiten möglich war.

Da gelang es A. Michaelis und Reese[1], eine allgemeine Methode zur Darstellung sämtlicher tertiärer Phosphine, Arsine, Stibine aufzufinden.

Sie wandten hierbei eine der Fittig'schen ähnliche Synthese an.

Die Fittig'sche Synthese, welche zum Aufbau der Homologen des Benzols dient, verläuft nach folgender Gleichung:

$$R_1X_1 + R_2X_2 + 2\,Na = R_1R_2 + NaX_1 + NaX_2,$$

wobei R_1 ein aliphatisches und R_2 ein aromatisches Radikal, ferner X_1 (gewöhnlich Jod) und X_2 (gewöhnlich Brom) Halogene bedeuten.

Michaelis und Reese haben nun an Stelle des Halogenalkyl das Chlorid eines Elementes der Stickstoffgruppe gesetzt:

$$R_1Cl_3 + 3\,R_2X + 6\,Na = R_1(R_2)_3 + 3\,NaCl + 3\,NaX.$$

Hier bedeutet R_1 ein Element der Stickstoffgruppe, R_2 wieder ein aromatisches Radikal und X ein Halogen (im allgemeinen nur Chlor oder Brom.)

---

[1] A. Michaelis u. Reese. Annal. d. Chem. Pharm. 229. 296. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 1610.

Diese letztere Gleichung z. B. nun auf den speziellen Fall der Darstellung des Triphenylarsins angewandt, lautet folgendermassen:

$$As Cl_3 + 3 C_6 H_5 Br + 6 Na = As(C_6 H_5)_3 + 3 Na Cl + 3 Na Br.$$

Das Halogen tritt also zum Natrium, während die Benzolreste sich mit dem Arsen verbinden.

Nach der oben angegebenen ganz allgemeinen Gleichung wurden von A. Michaelis und seinen Schülern eine lange Reihe tertiärer Phosphine, Arsine und Stibine dargestellt, so das Triphenylphosphin[1], das Triphenylarsin[2], das Triphenylstibin[3], das p-Tritolylphosphin[4], das p-Tritolylarsin[5], das m-Tritolylarsin[6], das m-Trixylylphosphin-arsin und -stibin[7], das p-Trixylylphosphin-arsin und -stibin[8], das Trimesitylphosphin-arsin und -stibin[9], das Tripseudocumylphosphin-arsin und -stibin[10], das p-Trianisylarsin und p-Triphenetylarsin[11], das α- und β-Trinaphtylarsin[12], das Tribenzylarsin[13] u. s. w.

Alle hier angeführten Arsine enthalten nur gleichartige aromatische Radikale; es gibt aber ausserdem auch solche mit gemischten organischen Radikalen. Von diesen sind solche, deren Radikale teils der aliphatischen, teils

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 1610.

[2] Ber. d. deutsch. chem. Ges. XV. 2876 und Annal. d. Chem. und Pharm. 201, 237.

[3] Annal. d. Chem. u. Pharm. 233, 43.

[4] Ohm, Inaug.-Dissert., Rostock 1891.

[5] Hosseus, Inaug.-Dissert., Rostock 1892.

[6] Eisenlohr, Inaug.-Dissert., Rostock 1893.

[7] Heine, Inaug.-Dissert., Rostock 1892.

[8] Schaeuble, Inaug.-Dissert., Rostock 1895.

[9] Loebner, Inaug.-Dissert., Rostock 1893.

[10] v. Karchowsky, Inaug.-Dissert., Rostock 1891.

[11] Hilbenz, Ber. d. deutsch. chem. Ges. XX. 49 u. 52 u. Inaug.-Dissert., Rostock 1895.

[12] Büschler, Inaug.-Dissert., Rostock 1893.

[13] A. Michaelis und Paetow, Annal. d. Chem. u. Pharm. 233, 66.

der aromatischen Reihe angehören, z. B.: das Diphenylmethylarsin, Diphenyläthylarsin[1], das m-Ditolylmethylarsin[2] u. s. w. schon vielfach dargestellt, während von den Arsinen nur mit gemischten aromatischen Radikalen erst zwei untersucht worden sind. Es sind dies: das Phenylditolylarsin[3] und das Diphenyltolylarsin[4].

Ich unternahm daher auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis die Darstellung zweier solcher Verbindungen und ihrer Derivate: dem Dipseudocumylphenylarsin und dem m-Dixylylphenylarsin.

Um ein gemischtes, rein aromatisches Arsin zu erhalten, wandte ich die Synthese von Michaelis und Reese mit einer kleinen Modifikation an; ich ging anstatt vom Arsentrichlorid von einer bereits alkylierten Verbindung desselben, dem Phenylarsenchlorür $C_6H_5AsCl_2$ aus und ersetzte die beiden übrigen Chloratome durch zwei andere aromatische Radikale unter Zuhilfenahme von metallischem Natrium. Bei dem einen Arsin führte ich zwei Pseudocumyl- und beim anderen zwei-m-Xylylgruppen ein.

Die Reaktionsgleichungen für diese beiden Fälle sind folgende:

$$As\begin{cases} C_6H_5 \\ Cl \\ Cl \end{cases} + 2\,C_6H_2(CH_3)_3Br + 4\,Na =$$

$$As\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{cases} + 2\,NaBr + 2\,NaCl,$$

---

[1] A. Michaelis und Link, Annal. d. Chem. u. Pharm. 207, 196—200.

[2] Eisenlohr, Inaug.-Dissert., Rostock 1893.

[3] Stinde, Privatmittheilung d. Herrn Prof. Dr. A. Michaelis.

[4] Lauterwald, Inaug.-Dissert., Rostock 1897.

und

$$As\begin{cases} C_6H_5 \\ Cl \\ Cl \end{cases} + 2\,C_6H_3(CH_3)_2Br + 4\,Na =$$

$$As\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{cases} + 2\,NaBr + 2\,NaCl.$$

Das hierzu erforderliche Phenylarsenchlorür stellte ich nach der Vorschrift von A. Michaelis und Loesner[1] durch Erhitzen von Triphenylarsin mit überschüssigem Arsenchlorür im Druckrohr dar.

Sowohl das Dipseudocumyl- als auch das m-Dixylylphenylarsin waren verhältnismässig leicht rein darzustellen und wurden in guter Ausbeute erhalten. Das erstere bildete sehr feine, zarte Nädelchen, während das zweite in grossen, schön ausgebildeten Krystallen erhalten wurde.

Ich stellte zunächst die Platindoppelsalze und die Quecksilberchloridverbindungen dar und untersuchte dann die Halogenderivate.

Mit Halogen verbindet sich das Arsin sehr leicht zu der Fünfwertigkeit des Arsens entsprechenden, in Äther unlöslichen Dihalogenadditionsprodukten, z. B. dem Dipseudocumylphenylarsindichlorid:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}\!\!>\!As\!<\!\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}$$

Die Chloride und Bromide ziehen ausserordentlich leicht Feuchtigkeit aus der Luft an unter Bildung von Chlorwasserstoff resp. Bromwasserstoff, wobei sie selbst sehr rasch zerfliessen.

In Alkohol lösen sie sich leicht zu Oxychloriden und Oxybromiden, die daraus durch Äther gefällt werden

[1] A. Michaelis und Loesner; Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXVII. 263.

können, z. B. entsteht aus dem Dipseudocumylphenylarsindichlorid das Dipseudocumylphenylarsinoxychlorid durch Ersatz eines Chloratomes gegen eine Hydroxylgruppe:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}\right\rangle AsCl_2 + H_2O =$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}\right\rangle As{<}\begin{matrix} Cl \\ OH \end{matrix} + HCl.$$

Dieselben Verbindungen erhielt ich auch direkt aus dem Halogen und der Lösung des Arsins in gewöhnlichem Chloroform.

Das Dipseudocumylphenylarsin bildet ein schön krystallisierendes Dijodid, während das m-Dixylylphenylarsin ein Perjodid gibt.

Durch Kochen sämtlicher Dihalogen- und Oxyhalogenderivate mit alkoholischer Kalilauge entsteht das Hydroxyd: z. B. aus dem Dipseudocumylphenylarsindichlorid das Dipseudocumylphenylarsinhydroxyd:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}\right\rangle As{<}\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2KOH =$$

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}\right\rangle As{<}\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2KCl$$

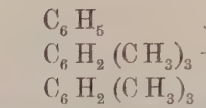
Durch Trocknen bei 100 ° oder über konzentrierter Schwefelsäure geht das Hydroxyd unter Wasserabspaltung in das Oxyd über.

Aus dem Hydroxyde erhielt ich durch Kochen mit viel Wasser und etwas verdünnter Salpetersäure das Hydroxydnitrat, indem eine Hydroxylgruppe durch NO_3 ersetzt wurde.

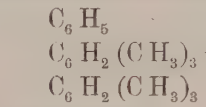
Während die Sulfide des Tripseudocumyl-, des m-Trixylyl- und des Triphenylarsins leicht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkoholische Lösung der

Oxyde dargestellt werden konnten, gelang mir dies bei den gemischten Arsinen nicht so einfach. Erst beim längeren Erhitzen derselben mit mehrfach Schwefelammonium im Einschmelzrohr trat die Substitution durch Schwefel ein.

Durch Anlagerung von Jodmethyl und -Äthyl an das Arsin stellte ich das Dipseudocumylphenylmethylarsoniumjodid:

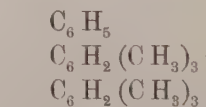


und das Dipseudocumylphenyläthylarsoniumjodid:

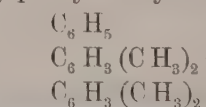


ferner die entsprechenden m-Dixylylphenylmethyl- und Äthylarsoniumjodide dar, wobei die Jodmethyladdition schon nach kurzer Zeit am Rückflusskühler sich vollzog und fast quantitativ verlief, hingegen der Versuch zur Addition von Jodäthyl, selbst beim Erhitzen im Einschmelzrohr während 48 Stunden, nur sehr geringe Ausbeute ergab.

In diesen Körpern wurde vermittelst feuchten Silberoxyds das Jod durch eine Hydroxylgruppe ersetzt, wodurch starke Basen entstanden, welche rothes Lackmuspapier bläuten und rasch Kohlensäure aus der Luft anzogen. Es waren dies das Dipseudocumylphenylmethylarsoniumhydroxyd:



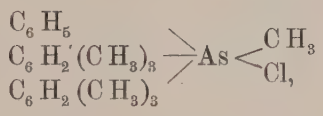
und m-Dixylylphenylmethylarsoniumhydroxyd:



Durch längeres Erhitzen spalten sie Methylalkohol ab unter Rückbildung der ursprünglichen Arsine.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung der Base versuchte ich das entsprechende Sulfid darzustellen.

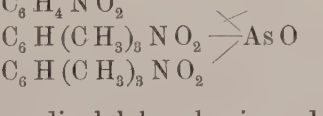
Durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Salzsäure erhielt ich gut krystallisierende Methylarsoniumchloride, z. B. das Dipseudocumylphenylmethylarsoniumchlorid:



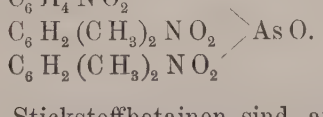
welche mit Platinchlorid prachtvolle, rotorange gefärbte Doppelsalze bildeten:

$$\{C_6H_5As[C_6H_2(CH_3)_3]_2 . CH_3 . Cl\}_2 PtCl_4.$$

Ferner stellte ich durch Eintragen der Arsine in ein warmes Gemisch von rauchender Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure deren Nitroprodukte dar: das Trinitrodipseudocumylphenylarsinoxyd:



und das Trinitro-m-dixylylphenylarsinoxyd:



Analog den Stickstoffbetainen sind auch Betaine der Phosphor- und Arsenreihe bekannt, in denen der Stickstoff durch Phosphor oder Arsen vertreten ist.

So hat v. Gimborn[1] das Triphenylphosphorbetain dargestellt. Durch Addition von Triphenylphosphin und Monochloressigsäureäthylester entstand zunächst das

---

[1] v. Gimborn, Inaug.-Dissert., Rostock 1891.

salzsaure Betain, woraus er durch Natronlauge oder Natroncarbonat das freie Betain erhielt nach folgenden Gleichungen:

$$(C_6H_5)_3P + ClCH_2COOC_2H_5 =$$

$$(C_6H_5)_3 \equiv P\!<\!\begin{matrix}CH_2COOC_2H_5\\Cl,\end{matrix}$$

$$(C_6H_5)_3 \equiv P\!<\!\begin{matrix}CH_2COOC_2H_5\\Cl\end{matrix} + NaOH =$$

$$(C_6H_5)_3 \equiv P\!<\!\begin{matrix}CH_2\\O\end{matrix}\!>\!CO + C_2H_5OH + NaCl.$$

Auf ähnlichem Wege gewann ich das salzsaure Betain des Dipseudocumylphenylarsins:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_2(CH_3)_3\\C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}\!>\!As + \begin{matrix}COOH\\|\\CH_2Cl\end{matrix} =$$

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_2(CH_3)_3\\C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}\!>\!As\!<\!\begin{matrix}CH_2COOH.\\Cl.\end{matrix}$$

Da aber dasselbe nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, stellte ich sein Platindoppelsalz dar und analysierte dieses:

$$\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_2(CH_3)_3\\C_6H_2(CH_3)_3\end{matrix}\!>\!As\!<\!\begin{matrix}CH_2COOH\\Cl\end{matrix}\right\}_2 PtCl_4.$$

Krahe[1] erhielt aus dem Tritolylarsin und halogenierten Ketonen eine Reihe gut krystallisierender Ketobetaine.

Analoge Versuche unternahm ich mit dem m-Dixylylphenylarsin und dem Bromacetophenon respektive Chloraceton.

Mit ersterem erhielt ich zwar ein Reaktionsprodukt, aber in zu geringer Menge, so dass ich von weiteren Untersuchungen absehen musste, während der Versuch mit dem Chloraceton fast negativ verlief. Arsine mit hohem Kohlenstoffgehalt sind also weniger reaktionsfähig gegen Chlorketone als die Anfangsglieder.

---

[1] Krahe, Inaug.-Dissert. Rostock 1900.

Schliesslich unterzog ich die Oxydationsprodukte des Dipseudocumylphenylarsins und des m-Dixylylphenylarsins einem eingehenderen Studium.

La Coste [1] beschrieb in seiner Habilitationsarbeit: „Über Benzarsinsäure und deren Derivate“ die Oxydationsprodukte der Tolyl-Arsen-Verbindungen, in welcher die CH_3-Gruppen zu COOH-Gruppen oxydiert waren.

Er erhielt so nacheinander folgende Säuren:

1. Die Monobenzarsinsäure:

$$O=As\begin{cases}C_6H_4COOH\\(OH)_2\end{cases}$$

2. Die Dibenzarsinsäure:

$$O=As\begin{cases}(C_6H_4COOH)_2\\OH\end{cases}$$

3. Die Tribenzarsinsäure:

$$O=As\equiv(C_6H_4COOH)_3.$$

Bei 1. und 2. verlief die Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt, da die Mono- respektive Ditolylarsinsäure als Alkalisalz gelöst war.

Um die Tribenzarsinsäure zu erhalten, ging La Coste vom Tritolylarsin aus, welches in Alkali unlöslich ist und infolgedessen darinnen nur suspendiert wurde.

Da auch die von mir angewandten Arsine in alkalischen Flüssigkeiten nicht gelöst, sondern nur suspendiert werden konnten und ausserdem eine grosse Anzahl Methylgruppen enthielten, verlief, wie die hierzu ausgeführten Versuche bewiesen, die Oxydation mit Kaliumpermanganat nicht gleichmässig. Ein Teil der letzteren wurde höher oxydiert, während ein anderer unangegriffen zurückblieb.

Da diese Methode also hier nicht zum Ziele führte, unternahm ich die Oxydatiou des Arsins mit verdünnter

[1] La Coste, Annal. d. Chem. u. Pharm. 208, 1—36.

Salpetersäure von der Dichte 1 · 2 im zugeschmolzenen Rohr.

Ich erhielt so, indem die Methylgruppen paarweise zu Carboxylgruppen oxydiert wurden, der Reihe nach folgende Säuren:

Aus dem Dipseudocumylphenylarsin:

1. Die Phenyldixylylarsinoxyddicarbonsäure:

$$O=As\begin{cases}C_6H_5\\ -C_6H_2(CH_3)_2COOH\\ C_6H_2(CH_3)_2COOH\end{cases}$$

2. Die Phenylditolylarsinoxydtetracarbonsäure:

$$O=As\begin{cases}C_6H_5\\ C_6H_2(CH_3)(COOH)_2\\ C_6H_2(CH_3)(COOH)_2\end{cases}$$

3. Die symmetrische Phenylarsinoxyddiphenylhexacarbonsäure:

$$O=As\begin{cases}C_6H_5\\ -C_6H_2(COOH)_3\\ C_6H_2(COOH)_3\end{cases}$$

respektive das erste und das zweite Anhydrid.

Vom m-Dixylylhenylarsin erhielt ich:

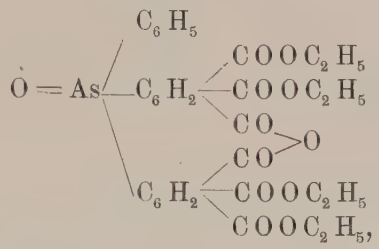
1. Die Phenylditolylarsinoxyddicarbonsäure:

$$O=As\begin{cases}C_6H_5\\ -C_6H_3.CH_3.COOH\\ C_6H_3.CH_3.COOH\end{cases}$$

2. Die symmetrische Triphenylarsinoxydtetracarbonsäure:

$$O=As\begin{cases}C_6H_5\\ -C_6H_3(COOH)_2\\ C_6H_3(COOH)_2.\end{cases}$$

Ausserdem stellte ich vom zweiten Anhydrid der Hexacarbonsäure den Äthylester dar:



welcher sich als Tetraäthylester erwies.

Hieran anschliessend sei eine Schmelzpunkt-Tabelle der von mir dargestellten Arsine und Derivate angeführt:

Das Dipseudocumylphenylarsin und dessen Derivate:

$(C_6H_5)(C_9H_{11})_2As = 138.5^0$

$[C_6H_5.(C_9H_{11})_2As.HCl]_2.PtCl_4 = 287^0$

$[C_6H_5.(C_9H_{11})_2As.HCl].AuCl_3 = 177^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2.As;HgCl_2 = 233^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As.Cl_2 = 211^0—217^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As<^{OH}_{Cl} = 173^0—175^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As.Br_2 =$ zerfliessend

$C_6H_5(C_9H_{11})_2As<^{OH}_{Br} = 177^0$

$C_6H_5(C_9H_{11})_2As.J_2 = 163.5^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As<^{OH}_{J} = 153^0—154^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As<^{OH}_{OH} = 113^0—114^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As=O = 162.5^0$

$(C_6H_5.)(C_9H_{11})_2AsS = 134.5^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As<^{CH_3}_{J} = 179^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As<^{CH_3}_{OH} = 147^0—151^0$

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As<^{CH_3}_{Cl} = 192^0$

$[C_6H_5.(C_9H_{11})_2As.CH_3Cl]_2PtCl_4 = 266.5^0$ (Zersetzung)

$C_6H_5.(C_9H_{11})_2As<^{CH_3}_{NO_3} = 184.5^0$

$C_6H_5(C_9H_{11})_2As<^{C_2H_5}_{J} = 189^0$

$(C_6H_4NO_2)(C_9H_{10}NO_2)_2AsO = 162^0—164^0$

$\left[C_6H_5(C_9H_{11})_2As<^{CH_2COOH}_{Cl}\right]_2PtCl_4 = 137^0$ (Bräunung)

$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_2COOH]_2AsO = 198^0—199^0$

$C_6H_5.[C_6H_2.CH_3.(COOH)_2]_2AsO = 213^0—216^0$

$C_6H_5.[C_6H_2.(COOH)_3]AsO.$

Erstes Anhydrid $= 275^0$ ca.

Zweites Anhydrid $= 288^0—290^0$.

Tetraäthylester des zweiten Anhydrids: $192^0—194^0$.

Das m-Dixylylphenylarsin und dessen Derivate:

$C_6H_5.(C_8H_9)_2As = 99^0$

$[C_6H_5.(C_8H_9)_2AsHCl]_2PtCl_4 =$ ca. 300^0 (Zersetzung)

$C_6H_5.(C_8H_9)_2.As,HgCl_2 = 224^0$

$C_6H_5.(C_8H_9)_2As.Cl_2 = 172^0—176^0$

$C_6H_5.(C_8H_9)_2As<^{OH}_{Cl} = 146.5^0$

$C_6H_5(C_8H_9)_2As<^{OH}_{Br} = 156.5^0$

$C_6H_5(C_8H_9)_2AsJ_2.J_2 = 123^0$

$C_6H_5.(C_8H_9)_2As<^{OH}_{OH} = 112^0$

$C_6H_5.(C_8H_9)_2As=O = 119^0—120^0$

$C_6H_5.(C_8H_9)_2As<^{NO_3}_{OH} = 126^0$

$C_6H_5.(C_8H_9)_2As=S = 123^0$

$C_6H_5(C_8H_9)_2As<^{CH_3}_{J} = 184^0$

$$C_6H_5(C_8H_9)_2As<\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix} = 121^0—122^0$$

$$C_6H_5(C_8H_9)_2As<\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix} = 191^0$$

$$\left[C_6H_5 \cdot (C_8H_9)_2As<\begin{matrix}CH_3\\Cl\end{matrix}\right]_2 . PtCl_4 = 276^0$$

$$C_6H_5 \cdot (C_8H_9)_2As<\begin{matrix}C_2H_5\\J\end{matrix} = 157^0$$

$$(C_6H_4NO_2)(C_8H_8NO_2)_2AsO = 245^0 \text{ (Bräunung)}$$

$$C_6H_5(C_8H_9)_2As<\begin{matrix}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5\\Br\end{matrix} = 156^0$$

$$C_6H_5 \cdot (C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot COOH)_2AsO = 194^0—198^0$$

$$C_6H_5 \cdot [C_6H_3(COOH_2)]_2AsO = 213^0—214^0.$$

Experimenteller Teil.

1. Abschnitt.

Das Dipseudocumylphenylarsin und dessen Derivate.

$C_6H_5.As.[C_6H_2(CH_3)_3]_2$.

1.

Triphenylarsin.

$As.(C_6H_5)_3$.

Zur Darstellung dieser Verbindung hielt ich die Vorschrift von A. Michaelis und Reese[1] ein.

In einem trockenen 1 Liter Rundkolben, der in kaltem Wasser steht und mit Rückflusskühler verbunden ist, bringt man 80 g fein in Scheiben zerschnittenes Natrium — bei Anwendung des Natriums in Drahtform sind nur 60 g erforderlich — und fügt dann unter beständigem Umschütteln ein Gemisch von 101 g Chlorbenzol und 54 g frisch destilliertem Arsentrichlorid hinzu. Nach einiger Zeit tritt lebhafte Blasenbildung und Erwärmung ein, sodass man gut kühlen und öfters schütteln muss. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$3\,C_6H_5Cl + AsCl_3 + 6\,Na = As(C_6H_5)_3 + 6\,NaCl.$$

Nach circa 2 Stunden ist die Reaktion der Hauptsache nach beendet, worauf man den Apparat noch

[1] Michaelis und Reese. Annal. Chem. 201, 240. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15. 2876.

6—8 Stunden stehen lässt und dann filtriert. Hierauf zieht man den Kolbeninhalt und Filterrückstand noch einige Male mit siedendem Äther aus, vereinigt die Filtrate und destilliert den Äther ab. Das im Kolben zurückbleibende Triphenylarsin, welches zunächst ein Öl bildet, wird auf dem siedenden Wasserbade noch von den letzten Mengen Äther befreit.

Die Ausbeute betrug 70 g, d. h. 77 % der Theorie.

2.

Phenylarsenchlorür.

$C_6H_5.As.Cl_2$.

Ohne das bald eintretende Erstarren des Triphenylarsins abzuwarten und ohne jede weitere Reinigung wird es in der vier bis fünffachen Menge Arsentrichlorid gelöst und diese Lösung in Glasröhren eingeschmolzen, die bis $^3/_4$ oder $^4/_5$ damit gefüllt sein können, und 30 Stunden lang im Bombenofen auf 250° C. erhitzt. Die hierbei eintretende Reaktion verläuft der Hauptsache nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_5)_3As + 2\,AsCl_3 = 3\,C_6H_5AsCl_2.$$

Der Rohrinhalt, welcher durch ausgeschiedenes Arsen trübe ist, wird der fraktionierten Destillation unterworfen.

Von 90°—135° geht wenig eines Gemisches von Benzol und Arsentrichlorid über, dann folgt reines Arsentrichlorid und von 250—255° C. destilliert das Phenylarsenchlorür über.

Das Höhersiedende ist ein Gemisch von Mono- und Diphenylarsenchlorür und wird zweckmässig wieder mit Arsentrichlorid eingeschlossen und weiter erhitzt. Das gebildete Phenylarsenchlorür wird durch mehrmalige Destillation gereinigt; man erhält so 28 % des angewandten Chlorbenzols von reinem Phenylarsenchlorür.

3.

Symmetrisches Brompseudocumol.

$C_6H_2.Br.(CH_3)_3$.

Diese Verbindung wurde nach den Angaben von Beilstein und Kögler[1], sowie Fittig und Ernst[2] dargestellt:

100 g unter 0° abgekühltes Pseudocumol, in welchem 1,5 g Jod gelöst waren, wurden nach und nach mit nicht ganz der berechneten Menge Brom (134 g) versetzt.

Die Reaktion geht bei gutem Kühlen und häufigem Schütteln ziemlich ruhig vor sich. Die entweichenden Bromwasserstoffdämpfe leitet man durch ein Glasrohr ins Freie.

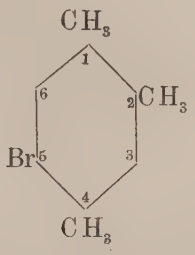
Nachdem ungefähr die Hälfte der berechneten Menge Brom eingetragen war, erstarrte die Masse; sie wurde rasch abgesaugt und der ablaufende Teil weiter bromiert. Nachdem auch dieser erstarrt war, wurde mit dem Eintragen von Brom aufgehört und die erhaltene Krystallmasse abgesaugt, mit Wasser öfters gewaschen und direkt aus heissem Alkohol umkrystallisiert; dann wurde sie zwischen Filtrierpapier abgepresst und längere Zeit in einem evakuierten Exsikkator stehen gelassen, um den anhängenden Alkohol vollständig zu entfernen.

Die Ausbeute betrug 98 g reines, bei 73° C. schmelzendes und in glänzend weissen Schüppchen krystallisiertes Brompseudocumol.

---

[1] Beilstein und Kögler. Annal. Chem. 137. 323.
[2] Fittig und Ernst. Annal. Chem. 139. 188.

Nach den Untersuchungen von Nölting und Baumann[1] nimmt das Brom in diesem Monobrompseudocumol die Stellung 5 ein:



4.

Dipseudocumylphenylarsin.

$$C_6H_5 . As\langle \begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_2 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}.$$

In einem grossen, mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen Rundkolben werden 30 g — der Theorie nach, sind nur 12,4 gr Natrium erforderlich — fein zerschnittenes, besser in Drahtform gepresstes Natrium und 300 ccm völlig trockenen Äthers gebracht.

Hierzu fügt man unter öfterem Umschütteln ein Gemisch von 53,5 g Monobrompseudocumol und 30 g frisch destilliertem, zwischen 250—255 ° C. übergehendem Phenylarsenchlorür.

Man stellt am besten den Kolben in Eiswasser und setzt, um gegen Feuchtigkeit zu schützen, am Rückflusskühler noch ein Chorcalciumrohr auf.

Die Reaktion geht sehr langsam und stetig ohne bedeutende Blasenbildung vor sich.

---

[1] Nölting und Baumann. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XVIII. 1146.

Der Vorgang lässt sich nach folgendem Schema veranschaulichen:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2 . C_6H_2(CH_3)_3Br + 4\,Na =$$
$$C_6H_5 . As[C_6H_2(CH_3)_3]_2 + 2\,NaCl + 2\,NaBr.$$

Man lässt den Apparat 48 Stunden stehen, worauf das Natrium fast vollständig zu einem dunkelblauen Pulver zerfallen ist und das neue Produkt sich teilweise an den Wänden in sehr feinen, verfilzten Nädelchen ausgeschieden hat.

Man filtriert den Kolbeninhalt und zieht den Rückstand noch mehreremale mit siedendem Äther aus, vereinigt die Filtrate und destilliert die ätherische Lösung fast vollständig ab. Nach Filtrieren an der Saugpumpe und Waschen mit kaltem Alkohol krystallisiert man das erhaltene Arsin noch einigemale aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten scheidet es sich in reinweissen Nädelchen aus, welche nach Abpressen auf einem Thonteller zur Entfernung der letzten anhängenden Teile des Alkohols auf dem Wasserbade einige Zeit erhitzt werden.

Die Ausbeute betrug 37 g Dipseudocumylphenylarsin, d. i. ungefähr 70 % der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt bei 138,5 ° C.

Das so erhaltene Dipseudocumylphenylarsin ist in Äther, Petroläther, Benzol und Chloroform sehr leicht löslich, in siedendem Alkohol ziemlich leicht, aber in kaltem schwer löslich. In Wasser ist das Arsin vollständig unlöslich.

Eine Vergleichung des Triphenylarsins[1] mit dem eben beschriebenen Dipseudocumylphenylarsin und dem Tripseudocumylarsin[2] bezüglich ihrer Schmelzpunkte zeigt folgende Unterschiede:

Triphenylarsin	Schm.-P.:	58 °—59 ° C.
Dipseudocumylphenylarsin	„	138,5 ° C.
Tripseudocumylarsin	„	222 ° C.

[1] A. Michaelis und Reese, Annal. d. Chem. u. Pharm. 201. 240.

[2] v. Karchowsky, Inaug.-Dissert., Rostock 1895.

Durch Einführung des Pseudocumylrestes an Stelle der Phenylgruppe erhöht sich also der Schmelzpunkt sehr beträchtlich. Es zeigt andererseits das Tripseudocumylarsin einen viel höheren Schmelzpunkt als das Dipseudocumylphenylarsin. Die Differenzen sind fast gleich.

$$138{,}5—58{,}5 = 80$$
$$222—138{,}5 = 83{,}5.$$

Die Analyse des Dipseudocumylphenylarsins ergab folgende Resultate:

0,2022 g Substanz, mit Bleichromat-Pulver gemischt und im Platinschiffchen im langsamen Sauerstoff-Strome verbrannt, lieferten 0,5467 g CO_2 und 0,1269 g H_2O.

Die Arsenbestimmung wurde nach den Angaben von A. Michaelis und La Coste[1] gemacht.

Die Substanz wurde in einem etwa 8 mm weiten Rohre aus schwer schmelzbarem Glase mit feinkörnigem Kalk gemischt und unter Überleiten eines langsamen Sauerstoffstromes verbrannt.

Das Arsen wurde aus der salzsauren Lösung des Röhreninhaltes durch H_2S gefällt und in rauchender Salpetersäure gelöst und als pyroarsensaure Magnesia gewogen.

0,4722 g Substanz ergaben
0,1843 g $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet für: $C_6H_5As.[C_6H_2(CH_3)_3]_2$	Gefunden:
C = 73,85 %	73,74 %
H = 6,92 %	6,99 %
As = 19,23 %	18,88 %
100,00 %.	99,61 %.

Die Analyse des erhaltenen Körpers ergab also, dass das gewünschte Arsin vorlag.

---

[1] A. Michaelis und La Coste. Annal. Chem. 201. 224.

Doppelsalze des Dipseudocumylphenylarsins.

5.

Platindoppelsalz des Arsins.

$[C_6H_5 . As . \{C_6H_2(CH_3)_3\}_2]_2 ; H_2PtCl_6$ oder
$[C_6H_5 . As\{C_6H_2(CH_3)_3\}_2 . HCl]_2 . PtCl_4$.

Da die tertiären Arsine im allgemeinen sich nicht mehr wie Basen verhalten, so lösen sie sich nicht direkt in Salzsäure.

Die Verbindung wurde erhalten, indem man zu der heissen, alkoholischen Lösung des Arsins, der man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hatte, eine alkoholische Lösung von Platinchlorid in kleinem Überschuss hinzufügte. Es fällt dabei das Platindoppelsalz, wenn das richtige Lösungsverhältnis getroffen wurde, in kleinen, zu Rosetten vereinigten, schöngelben Kryställchen heraus. War die Lösung zu konzentriert, so fällt das Salz als feines, krystallinisches, gelbes Pulver. Man saugt ab und wäscht mit Alkohol bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigt. Der Schmelzpunkt des Platindoppelsalzes liegt exakt bei 287 ° C.

Es ist in heissem Alkohol etwas löslich, in kaltem fast unlöslich; in Chloroform ist es leicht löslich.

Die Platinbestimmung wurde hier einfach ausgeführt durch Verbrennung einer abgewogenen Substanzmenge im Rose'schen Tiegel und nachherigem abwechselnden Glühen im Sauerstoff- und im Wasserstoff-Strome, wobei das Platin metallisch zurück blieb.

0,6643 g Substanz gaben 0,1099 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 16,31 %.	16,54 %.

6.

Golddoppelsalz des Arsins.

$\{C_6H_5 . As . [C_6H_2(CH_3)_3]_2 . HCl\} . AuCl_3$.

Zur heissen alkoholischen Lösung des Arsins wurde die theoretisch notwendige Menge Goldchlorid, in Alkohol gelöst, hinzugefügt. Nach Stehen über Nacht scheidet sich das Golddoppelsalz in schönen, fast farblosen Krystalldrusen aus. Dasselbe ist in Alkohol schwer, in Chloroform leicht löslich und in Wasser unlöslich. Nach dem Umkrystallisieren zeigte das Doppelsalz den Schmelzpunkt 177 ° C.; es schmilzt zu einer zähen, goldgelben Masse und bei höherer Temperatur tritt Bräunung und Zersetzung ein.

0,5522 g Substanz ergaben, ebenso verfahren wie bei der Platinbestimmung, 0,1501 g Gold.

Berechnet:	Gefunden:
Au 26,96 %.	27,18 %.

7.

Quecksilberchlorid-Verbindung des Arsins

oder

Dipseudocumylphenylarsinquecksilberchlorid.

$C_6H_5 . As . [C_6H_2(CH_3)_3]_2 . HgCl_2$.

Versetzt man die heissgesättigte, alkoholische Lösung des Dipseudocumylphenylarsins, nach Hinzufügen einiger Tropfen Salzsäure, mit einer alkoholischen Quecksilberchloridlösung, so scheiden sich alsbald silberglänzende Blättchen aus, die nach kurzem Stehen abfiltriert und mit kaltem Alkohol gut gewaschen werden. Aus heissem Eisessig umkrystallisiert besass das Quecksilberdoppelsalz den Schmelzpunkt 233 ° C.

Es ist in Chloroform leicht löslich, in Alkohol und Eisessig schwer, in Äther und Petroläther fast unlöslich.

Analyse:

0,3672 g Substanz wurden in heissem Eisessig gelöst und unter Erwärmen längere Zeit Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich alles Quecksilber als schwarzes Quecksilbersulfid abgeschieden hatte.

Der Niederschlag wurde auf ein bei 100° getrocknetes, tariertes Filter gebracht, mit Wasser und zuletzt Schwefelkohlenstoff gewaschen, und sodann bei 100° getrocknet bis zur Gewichtskonstanz. Es resultierten 0,1292 g Schwefelquecksilber.

Berechnet:	Gefunden:
Hg 30,26 %.	30,33 %.

Halogenadditionsprodukte des Dipseudocumylphenylarsins.

8.

Dipseudocumylphenylarsindichlorid.

$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2As.Cl_2$

In eine Lösung von 2 g Dipseudocumylphenylarsin in vollständig trockenem Tetrachlorkohlenstoff wird ein langsamer Strom von Chlor, das vorher über Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet wurde, eingeleitet. Es tritt ziemlich starke Erwärmung ein, und nach einiger Zeit färbt sich die Lösung gelb.

Ist diese zu konzentriert, oder wird zu lange eingeleitet, so scheidet sich ein gelber, öliger Körper aus, der sehr stark nach Chlor riecht und aus dem man das überschüssige Chlor nicht mehr vollständig entfernen kann.

Man unterbricht also das Einleiten des Gases, sobald die Gelbfärbung auftritt und verdrängt dann den Überschuss des

Chlors durch einen konstanten Strom gut getrockneter Kohlensäure. Nach zirca 24stündigem Einleiten war der Chlorgeruch fast völlig verschwunden.

Auf Zusatz trockenen, über Natrium destillierten Äthers entsteht eine Trübung und nach einigen Tagen scheiden sich nach öfterem Reiben der Wandungen mit einem Glasstabe krystallinische Krusten von Dipseudocumylphenylarsindichlorid ab.

Man saugt rasch an der Pumpe ab und wäscht einigemale mit trockenem Äther nach. Der Körper muss hierauf vorsichtig in einem trockenen Gefässe mit gut schliessendem Glasstöpsel aufbewahrt werden, da er sehr stark Feuchtigkeit aus der Luft anzieht unter Bildung von Salzsäurenebel und hierbei rasch zerfliesst. Das Dichlorid löst sich sehr leicht in Alkohol zu Oxychlorid, ziemlich leicht in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, ist aber unlöslich in Äther und Petroläther. Mit Wasser bildet das Chlorid eine zähe, schmierige Masse.

Chlorbestimmung:

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz in Alkohol gelöst und die Lösung in der Wärme mit salpetersaurem Silber und wenig Salpetersäure versetzt. Der Chlorsilberniederschlag wird mit heissem Alkohol und dann mit Wasser nachgewaschen.

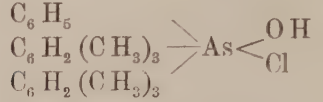
0,1732 g Substanz lieferten
0,1029 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_5 . (C_9 H_{11})_2 As . Cl_2$	
Cl = 15,40 %	14,69 %

Bei der Schmelzpunktbestimmung begann der Körper bei 211 ° zu erweichen und schmolz bei 217 ° vollständig.

9.

Dipseudocumylphenylarsinoxychlorid
oder
Dipseudocumylphenylarsinchlorhydrat.



Bei der Darstellung dieses Körpers verfuhr ich ganz ähnlich wie bei dem eben beschriebenen Dipseudocumylphenylarsindichlorid, nur mit dem Unterschied, dass ich jetzt anstatt des trockenen Tetrachlorkohlenstoffs gewöhnliches, käufliches Chloroform als Lösungsmittel anwandte.

Auf Zusatz von Äther entstand eine milchige Trübung und nach einigen Tagen schieden sich schöne, grosse, durchsichtige Krystalle aus, die bei 173—175° schmolzen.

Chlorbestimmung.

0,2525 g Substanz gaben 0,0796 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5[C_6H_2(CH_3)_3]_2AsCl.OH$	
Cl 8,02 %	7,79 %

Ich erhielt dieses Produkt auch durch Fällen einer Lösung des Dipseudocumylphenylarsindichlorides in wenig Alkohol mit Äther. Zunächst schied sich ein farbloses Öl aus, das aber bald zu einem weissen krystallinischen Pulver erstarrte.

Das Oxychlorid hat dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie das Dichlorid; es ist an der Luft ziemlich beständig.

10.

Dipseudocumylphenylarsindibromid.

$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2.As.Br_2.$

Die Darstellung des Dibromides bot mehr Schwierigkeiten als die des Dichlorides, da dasselbe nicht in grossen Krystallen erhalten werden konnte, sondern sich immer

nur in äusserst feinen, verfilzten Nädelchen abschied, die, an die Luft gebracht, sogleich zerflossen.

Man verfährt daher folgendermassen:

In einer trockenen, mit Chlorcalciumrohr versehenen Saugflasche löst man 2 g Arsin in vollständig wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff und lässt aus einem Tropftrichter eine ebensolche Lösung von Brom langsam unter beständigem Umschütteln hinzufliessen. Es fällt bald ein gelbweisser, flockiger Niederschlag und an den Wandungen setzen sich Öltröpfchen an, die durch längeres Schütteln und Zusatz von wasserfreiem Äther fest werden. Man evakuiert nun, um den Tetrachlorkohlenstoff und Äther zu entfernen; es bleibt schliesslich nach öfterem Wiederholen und jedesmaligem kleinen Zusatz von Äther und Reiben mit dem Glasstab ein weisses, amorphes Pulver zurück, das aber bei längerem Liegen gelb wird. An die Luft gebracht, raucht es und zerfliesst sehr rasch.

Brombestimmung.

0,1770 g Substanz gaben 0,1181 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
C_6H_5 $[C_6H_2(CH_3)_3]_2 \rangle As.Br_2$	
Br 29,09 %	28,39 %

Infolge der raschen Zersetzung des Körpers konnte ich hier keine genaueren Resultate erzielen. Ebenso konnte auch keine Schmelzpunktbestimmung ausgeführt werden, da das Dibromid schon beim Einfüllen in das Schmelzpunktröhrchen zerfloss.

Das Dibromid löst sich in Alkohol ausserordentlich leicht unter Bildung von Oxybromid und Bromwasserstoff. Diese Reaktion vollzieht sich unter Aufnahme eines Moleküls Wasser:

$$C_6H_5[C_6H_2(CH_3)_3]_2 As Br_2 + H_2O =$$
$$C_6H_5[C_6H_2(CH_3)_3]_2 As\langle^{Br}_{OH} + H Br.$$

Der entstandene Bromwasserstoff ist durch die saure Reaktion des Lösungsmittels mit Lackmus leicht nachweisbar.

Das Dibromid ist auch in Chloroform leicht löslich, aber unlöslich in wasserfreiem Äther, Petroläther und Benzol.

11.

Dipseudocumylphenylarsinoxybromid.

$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2AsBr.OH.$

Man löst entsprechend dem oben angegebenen 2 g des Dibromides in sehr wenig Alkohol; es bildet sich eine dicke, ölige Flüssigkeit, die mit Äther eine milchige Trübung gibt, woraus sich nach einigen Stunden zunächst Öltröpfchen ausscheiden, welche aber bald zu kleinen, zarten, wasserhellen Krystallen erstarren. Dieselben werden abgesaugt, mit Äther gewaschen und zeigen nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 177 °.

Brombestimmung:

0,2740 g Substanz lieferten 0,1045 g AgBr.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2.AsBr.OH$	
Br 16,43 %.	16,23 %.

12.

Das Dipseudocumylphenylarsindijodid,

$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2.As.J_2.$

bildet sich, wenn man zu einer Lösung des Arsins in trockenem Tetrachlorkohlenstoff eine ebensolche der berechneten Menge Jod langsam unter gutem Umschütteln hinzufliessen lässt. Dabei scheidet sich am Boden des Gefässes eine zähe, klebrige, rote Masse aus, die nach Abgiessen des überstehenden Tetrachlorkohlenstoffs und Zusatz von wasserfreiem Äther und kräftigem Schütteln

in einigen Tagen zu schönen, gelbroten, durchsichtigen Kryställchen erstarrt. Diese werden mit Äther gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet.

Die Ausbeute ist hierbei fast quantitativ.

Der Schmelzpunkt liegt bei 163,5° C.

Das Dijodid ist in Chloroform leicht löslich, ebenso in heissem Alkohol; in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol ist es schwer und in Äther und Petroläther gar nicht löslich.

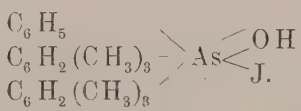
Jodbestimmung.

0,2507 g Substanz gaben 0,1833 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 39,44 %.	39,52 %.

13.

Dipseudocumylphenylarsinoxyjodid.



Versetzt man eine heisse alkoholische Lösung des Dijodides mit Wasser bis zur eintretenden Trübung, so scheidet sich nach längerem Stehen ein hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der filtriert, dann mit verdünntem Alkohol und zuletzt mit Äther gewaschen und gut getrocknet, den Schmelzpunkt 153—154° C. besass.

Die von diesem Körper ausgeführten Analysen bewiesen, dass das gewünschte Oxyjodid vorlag.

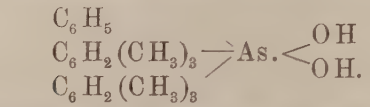
Jodbestimmung.

0,3574 g Substanz lieferten 0,1530 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
J 23,78 %.	23,14 %.

14.

Dipseudocumylphenylarsinhydroxyd.



Die alkoholische Lösung des Dichlorides oder Dibromides, resp. des Oxychlorides und Oxybromides wurde mit einem kleinen Überschuss alkoholischer Kalilauge kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann Kohlensäure eingeleitet, um das überschüssige Kaliumhydroxyd in Kaliumcarbonat zu verwandeln und hierauf zur Trockene eingedampft.

Nachdem ich den so erhaltenen Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert hatte, erhielt ich eine braune Lösung, die durch Kochen mit Thierkohle fast farblos wurde. Man filtriert und setzt dann Wasser bis zur eintretenden Trübung zu, wodurch nach längerem Stehen das Hydroxyd sich in farblosen, durchsichtigen Kryställchen ausscheidet.

Nach Umkrystallisation aus Alkohol unter Zusatz von Äther, worin es sehr schwer löslich ist, und Trocknen über Chlorcalcium zeigte das Hydroxyd den Schmelzpunkt 113—114° C.

Nach mehrwöchentlichem Trocknen im Vakuum-Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure oder Erwärmen auf 100° C. werden die Krystalle undurchsichtig, indem sie ihr Krystallwasser verlieren und in das

Dipseudocumylphenylarsinoxyd

$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2.AsO$

übergehen, das bei 162,5° C. schmilzt.

Die Wasserbestimmung ergab folgendes Resultat:

1,3272 g Substanz verloren beim Trocknen bis zum konstanten Gewichte: 0,0558 g Wasser.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2.As(OH)_2$	
4,25 % H_2O.	4,20 % H_2O.

Elementaranalyse des Oxydes: 0,2011 g Substanz lieferten 0,5221 g CO_2 und 0,1215 g H_2O.

Berechnet für: $C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2.AsO$	Gefunden:
C 70,94 %	70,80 %
H 6,65 %.	6,71 %.

Das Dipseudocumylphenylarsinoxyd ist in Alkohol, Benzol und Eisessig leicht löslich, ebenso auch in Chloroform, dagegen fast unlöslich in Äther und Petroläther.

15.

Dipseudocumylphenylarsinsulfid.

$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2As.S.$

Die gewöhnlich hierbei angewandte Methode zur Herstellung des Sulfides durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte alkoholische Lösung des Arsinoxydes führte hier auch nach tagelangem Einleiten nicht zum Ziele, ebenso auch nicht andauerndes Kochen mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff oder Zusammenschmelzen mit Schwefel. Bei allen diesen Versuchen blieb das Oxyd unverändert oder es trat die Reaktion nur in sehr geringem Grade ein.

Aber durch längeres Erhitzen — 5 bis 8 Stunden — des Arsinoxydes mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium, die noch überschüssigen Schwefel gelöst enthielt, im zugeschmolzenen Rohre auf 110° C. erreichte ich das gewünschte Resultat.

Nach Filtrieren des Rohrinhaltes vom überschüssigen Schwefel, der sich in schönen Krystallen ausgeschieden hatte, überliess ich die Lösung der freiwilligen Verdunstung.

Es schied sich über Nacht das Dipseudocumylphenylarsinsulfid in schönen, hellgelben Kryställchen aus, die noch mehreremale aus heissem Alkohol umkrystallisiert wurden, um sie von dem hartnäckig anhängenden Schwefel

zu befreien. Schliesslich erhielt ich den Körper aus Alkohol und Äther in wasserhellen, durchsichtigen Kryställchen.

Das Dipseudocumylphenylarsinsulfid besitzt den Schmelzpunkt: 134,5 ° C.

Verbrennung und Schwefelbestimmung:

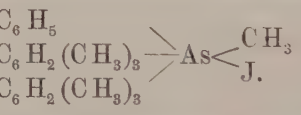
0,1572 g Substanz gaben 0,0927 g H_2O.
„ 0,3927 g CO_2.
0,2781 g „ „ 0,1573 g $BaSO_4$.

Berechnet:		Gefunden:
für $C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2AsS$.		
C	68,25 %	68,12 %
H	6,40 %	6,55 %
S	7,58 %.	7,77 %.

Additionsprodukte des Dipseudocumylphenylarsins mit Alkyljodiden.

16.

Dipseudocumylphenylmethylarsoniumjodid.



Je 2 g Dipseudocumylphenylarsin wurden mit ungefähr 30 g Jodmethyl, worin sie sich sogleich auflösen, in einem Erlenmeyerkölbchen circa 5 Stunden am Rückflusskühler im Sieden erhalten; zuerst setzte sich ein gelber, krystallinischer Körper an den Wänden des Gefässes ab, der durch Schütteln öfters losgelöst werden musste. Im späteren Verlauf der Reaktion verschwand diese Erscheinung, und zuletzt floss gleichmässig eine gelbliche, ölige Flüssigkeit in Tropfen von den Wandungen herunter.

Darauf wurde die Flüssigkeit durch Destillation vom überschüssigen Jodmethyl befreit und der schaumartig aufgeblasene, gelbbraune Rückstand zur Entfernung von etwa unangegriffenem Arsin mit warmem Äther extrahiert. Nachdem dies mehrmals mit frischen Mengen Äthers wiederholt worden war, wurde der Rückstand mit Alkohol aufgenommen und Wasser bis zur eintretenden Trübung zugesetzt.

Nach längerem Stehen schieden sich gelbe, durchsichtige, kompakte Krystalle aus, die oft zu Rosetten vereinigt waren. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Wasser und hierauf noch aus Alkohol und Äther erhielt ich reinweisse, gut ausgebildete Krystalle, die sich jedoch nach längerem Liegen wieder gelblich färbten.

Der Schmelzpunkt lag bei 179 °.

Das Dipseudocumylphenylmethylarsoniumjodid ist in Chloroform und Alkohol sehr leicht, in heissem Eisessig und heissem Wasser ziemlich leicht löslich, dagegen unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

Jod-Bestimmung:

0,4232 g Substanz lieferten 0,1870 g Ag J, entsprechend einem Gehalte:

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6 H_5 [C_6 H_2 (C H_3)_3]_2 As<^{C H_3}_{J}$	
J = 23,87 %.	23,88 %.

17.

Dipseudocumylphenylmethylarsoniumhydroxyd.

$$\begin{matrix} C_6 H_5 \\ C_6 H_2 (C H_3)_3 \\ C_6 H_2 (C H_3)_3 \end{matrix} \Big> As <^{C H_3}_{O H.}$$

2 g reinstes Dipseudocumylphenylmethylarsoniumjodid wurden in Alkohol gelöst und ohne zu erwärmen mit frisch gefälltem Silberoxyd im Überschuss solange

geschüttelt, bis eine abfiltrierte, mit Salpetersäure angesäuerte Probe mit salpetersaurem Silber keine Trübung mehr durch Jodsilber ergab. Die Operation dauerte circa zwei Stunden und ging nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5 . (C_9H_{11})_2 As < \begin{matrix} CH_3 \\ J \end{matrix} + Ag(OH) =$$

$$C_6H_5 . (C_9H_{11})_2 As < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} + AgJ.$$

Man filtriert vom gebildeten Silberjodid und unangegriffenen Silberoxyd ab und verdunstet das so erhaltene Filtrat, welches fast farblos war, in einem flachen Krystallisierschälchen im Vakuum-Exsikkator über Schwefelsäure. Nach 4 Wochen langem Stehen war die Flüssigkeit zu einem Sirup eingedickt, und erst nach Reiben mit einem Glasstab erstarrte die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei, der auf einen Thonteller gestrichen und über Schwefelsäure weiter getrocknet wurde.

Bei der Schmelzpunktbestimmung begann der Körper bei 147 ° zu erweichen und schmolz bei 151 ° zu einer klaren Flüssigkeit.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1433 g Substanz lieferten 0,3582 g CO_2 und 0,0929 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5\ (C_9H_{11})_2As . CH_3OH$	
C 68,25 %	68,17 %
H 7,34 %.	7,20 %.

Das Dipseudocumylphenylmethylarsoniumhydroxyd ist in Alkohol und Wasser sehr leicht löslich, aber fast unlöslich in Äther und Petroläther. Es reagirt stark alkalisch und zieht infolge der basischen Eigenschaft, besonders in gelöstem Zustande, sehr begierig Kohlensäure aus der atmosphärischen Luft an; auf Zusatz einer Säure entweicht diese dann wieder unter Aufbrausen, wobei sich gleichzeitig das Salz der betreffenden Säure bildet.

Erhitzt man die Base einige Stunden im Trockenschrank auf 130 °, so spaltet sie langsam Methylalkohol ab, indem sich das ursprüngliche Dipseudocumylphenylarsin zurückbildet, was durch eine Kohlenwasserstoffbestimmung und den Schmelzpunkt 138,5 ° nachgewiesen wurde.

Die Abspaltung geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2AsCH_3.OH = C_6H_5[C_6H_2(CH_3)_3]_2As + CH_3.OH.$$

1,2132 g der Base verloren beim Erhitzen 0,0894 g.

Berechnet:	Gefunden:
CH_3OH: 7,58 %.	7,37 %.

Diese Abspaltung von Methylalkohol tritt auch ein beim Erwärmen der alkoholischen Lösung der Base auf dem Wasserbad, wobei sich das ursprüngliche Arsin beim Erkalten in den charakteristischen, verfilzten Nädelchen ausscheidet, die bei 138 ° schmelzen und in Salzsäure nicht löslich sind.

18.

Dipseudocumylphenylmethylarsoniumchlorid.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup As \lessgtr \begin{matrix} CH_3 \\ Cl. \end{matrix}$$

Die alkoholische Lösung von Dipseudocumylphenylmethylarsoniumhydroxyd [1] wurde mit sehr verdünnter Salzsäure genau bis zur Neutralisation versetzt und der Verdunstung überlassen. Es resultierten krystallinische Krusten mit harten, zu Büscheln vereinigten Kryställchen, die zuerst aus Wasser und dann noch aus Alkohol und Äther umkrystallisiert wurden.

Der Schmelzpunkt lag bei 192 ° C.

[1] Man verwendet hierzu gleich das alkoholische Filtrat von dem durch Silberoxyd aus dem Jodide erhaltenen Hydroxyde.

Eine Chlor-Bestimmung gab folgendes Resultat:

0,4296 g Substanz lieferten 0,1384 g Ag Cl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 8,06 %.	7,97 %.

Das Dipseudocumylphenylmethylarsoniumchlorid ist in Alkohol, Chloroform und Wasser sehr leicht löslich.

Durch längeres Digerieren des Dipseudocumylphenylmethylarsoniumjodids mit frisch dargestelltem Chlorsilber erhielt ich ebenfalls den obigen Körper vom angegebenen Schmelzpunkt 192 °.

19.

Platindoppelsalz des Dipseudocumylphenylmethylarsoniumchlorides

oder

Dipseudocumylphenylmethylarsoniumplatinchlorid.

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \\ C_6H_2(CH_3)_3 \end{matrix}\right\rangle As.\langle\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\Big\}_2 . PtCl_4.$$

Zur heissen, alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Chlorides wurde die berechnete Menge Platinchlorid, in Alkohol gelöst, hinzugefügt. Nach eintägigem Stehen schieden sich sehr schöne, rotgelbe Krystalldrusen aus, die, mit kaltem Alkohol gewaschen, bereits analysenrein waren.

Die Platinbestimmung ergab:

0,5601 g Substanz lieferten 0,0898 g Platin.

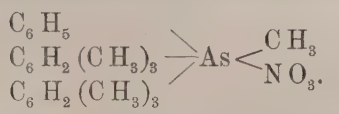
Berechnet:	Gefunden:
Pt 15,94 %.	16,03 %.

Das Platindoppelsalz schmolz bei 266,5 ° C. unter starker Bräunung und Zersetzung.

Es ist in heissem Alkohol etwas löslich; durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wird die Löslichkeit bedeutend erhöht. In Chloroform löst es sich sehr leicht.

20.

Dipseudocumylphenylmethylarsoniumnitrat.



Das Halogen im Dipseudocumylphenylmethylarsoniumjodid oder -chlorid wird in heisser, wässeriger Lösung mit salpetersaurem Silber quantitativ gefällt; — darauf beruhen eben die früher ausgeführten Halogenbestimmungen — gleichzeitig wird aber das Halogen durch die einwertige Atomgruppe NO_3 ersetzt.

Aus dem heissen Filtrat schied sich beim Abkühlen das Nitrat in kleinen, harten, reinweissen Kryställchen ab, die, noch einmal umkrystallisiert, den Schmelzpunkt 184,5 ° besassen.

Das Nitrat ist in heissem Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich, aber in kaltem Wasser schwer löslich.

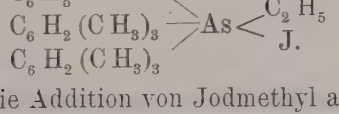
N-Bestimmung:

0,3215 g Substanz lieferten bei 12 ° C. und 754 mm Barometerstand 8,7 ccm N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 2,99 %.	3,19 %.

21.

Dipseudocumylphenyläthylarsoniumjodid.



Während die Addition von Jodmethyl an das Dipseudocumylphenylarsin ziemlich glatt — schon beim Erhitzen am Rückflusskühler — vor sich geht, tritt die Reaktion

mit Jodäthyl nur sehr langsam ein und zwar erst unter erhöhtem Druck und bei höherer Temperatur.

2 g Arsin wurden mit 30 g Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohre circa 30 Stunden auf 130—140 ° im Bombenofen erhitzt. Nach dem Erkalten schieden sich gelblichrote Krystallnädelchen aus. Das überschüssige Jodäthyl wurde abdestilliert und die zurückbleibende feste, braune Masse mit Äther mehreremale ausgezogen, um das unangegriffene Arsin zu entfernen.

Die starkrote Farbe rührt vom gebildeten Perjodid her, das erst durch schweflige Säure oder Natronlauge zerstört werden muss. Man löst daher den Rückstand in heissem Alkohol und setzt vorsichtig tropfenweise Natronlauge hinzu oder aber besser: man leitet schweflige Säure ein, bis gerade die Färbung verschwunden ist. Durch Zusatz von Wasser scheiden sich nun kleine, gelbliche Kryställchen aus, die noch aus heissem Wasser umkrystallisiert werden.

Es resultierten schöne, glänzende, reinweisse, harte Krystalle, die sich indes an der Luft bald wieder gelb färbten.

Der Schmelzpunkt lag bei 189 °.

Jod-Bestimmung:

0,3720 g Substanz lieferten
0,1596 g Jodsilber.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.[C_6H_2(CH_3)_3]_2As.C_2H_5J$	
J 23,26 %.	23,19 %.

Das Dipseudocumylphenyläthylarsoniumjodid ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, ebenso auch in heissem Wasser, während es in Äther, Petroläther und Benzol unlöslich ist.

Da die Ausbeute sehr gering war, wurde von der Darstellung des Dipseudocumylphenyläthylarsoniumhydroxydes und Chlorides Abstand genommen.

22.

Trinitrodipseudocumylphenylarsinoxyd.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ C_6H(CH_3)_3NO_2 \\ C_6H(CH_3)_3NO_2 \end{matrix}\right\rangle As = O.$$

2 g Dipseudocumylphenylarsin wurden allmählich in ein schwach erwärmtes Gemisch von 20 g rauchender Salpetersäure und 40 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen. Das Arsin löste sich sogleich auf unter Ausstossen von rotbraunen Dämpfen und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung. Nachdem die ganze Menge zugesetzt war, wurde die Flüssigkeit 2 Stunden sich selbst überlassen und hierauf unter gutem Umrühren in viel Eiswasser gegossen, wodurch sich der Nitrokörper in hellgelben Flocken ausschied. Nach einiger Zeit wurde der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser solange nachgewaschen, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigte. Das trockene gelbe, mehlige Pulver wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol in hellgelbe, krystallinische Krusten übergeführt.

Der Schmelzpunkt lag bei 162—164° C.

Das Trinitroprodukt ist in heissem Eisessig und Alkohol löslich, in Äther und Petroläther fast unlöslich.

Analysen:

0,1520 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0,2958 g CO_2 und 0,0628 g H_2O.

0,1602 g Substanz gaben bei der Stickstoffbestimmung 10,9 ccm N bei 14° C. und 758 mm Barometerstand.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6H_4NO_2 \cdot [C_6H(NO_2)(CH_3)_3]_2AsO$		
C	53,24 %	53,07 %
H	4,44 %	4,59 %
N	7,76 %.	7,98 %.

23.

Salzsaures Dipseudocumylphenylarsenbetain.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ [C_6H_2(CH_3)_3]_2 \end{matrix} \gg As < \begin{matrix} CH_2COOH \\ Cl. \end{matrix}$$

2 g Dipseudocumylphenylarsin wurden mit der molekularen Menge Monochloressigsäure im zugeschmolzenen Rohre 48 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich das Gemisch zu einer glasartigen, durchsichtigen Masse vereinigt. Da der Inhalt noch den Geruch nach Monochloressigsäure zeigte, schloss ich, dass die Reaktion noch immer nicht vollständig eingetreten war. Ich zog daher den Rohrinhalt mit heissem Wasser aus, wodurch ich ein etwa gebildetes Betain vom unangegriffenen Arsin trennte. Beim Abkühlen des Filtrates trübte es sich unter Ausscheidung von feinen Öltröpfchen, so dass der Versuch das salzsaure Betain durch Eindampfen zu gewinnen, gescheitert war, da sich dasselbe hierbei in Monochloressigsäure und Arsin gespalten hatte, welch letzteres, aus Alkohol umkrystallisiert, den bekannten Schmelzpunkt 138,5 ° zeigte. Diese Zersetzung war wahrscheinlich auch der Grund, weshalb beim Erhitzen der beiden Komponenten im offenen Schälchen auf dem Wasserbade keine Vereinigung stattfand.

Trotz der verschiedensten Versuche konnte das salzsaure Betain nicht zur Krystallisation gebracht werden. Nach wochenlangem Stehen der Lösung über Schwefelsäure im evakuierten Exsikkator erhielt ich einen wasserhellen, zähen Sirup.

Behufs Analyse des Betains stellte ich mir daher nun sein Platindoppelsalz: das

Dipseudocumylphenylarsinbetainplatinchlorid

$$\left[\begin{matrix} C_6H_5 \\ [C_6H_2(CH_3)_3]_2 \end{matrix} \gg As < \begin{matrix} CH_2COOH \\ Cl \end{matrix}\right]_2 PtCl_4$$

dar, indem ich zu der wässerigen Lösung des salzsauren Betains eine wässerige Platinchloridlösung setzte; es fällt

hierbei sofort ein rotgelber Niederschlag aus, der abfiltriert und aus warmem Alkohol in rötlichgelben Krystallkrusten erhalten wurde. Bei 137° zersetzt sich das Doppelsalz.

Es ist in Alkohol und Chloroform leicht löslich, in Wasser und Äther fast unlöslich.

Platinbestimmung:

0,4712 g Substanz lieferten 0,0691 g Platin.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 14,87 %.	14,67 %.

Oxydationsprodukte des Dipseudocumylphenylarsins.

a) Mit Kaliumpermanganat.

Es wurden 2 Versuche durchgeführt, teilweise unter kleinen Abänderungen, die aber beide nicht das gewünschte Resultat lieferten, hier aber angeführt werden.

Beim ersten Versuche wurden 5 g Dipseudocumylphenylarsin mit 5 g Kaliumhydrat und Wasser gut angerieben und bei einer Temperatur von ca. 60° C. die berechnete Menge Kaliumpermanganat — 9,4 g in 1 Liter Wasser gelöst — unter öfterem Umschütteln allmählich zugesetzt; es wurde mit dem Zusatz neuer Portionen immer solange gewartet, bis das Reaktionsgemisch wieder farblos geworden war. Die ganze Oxydation nahm 4 Wochen in Anspruch; hierauf wurde vom gebildeten Braunstein abfiltriert, letzterer auf dem Filter mit heissem Wasser nachgewaschen und das Filtrat fast bis zur Neutralisation mit verdünnter Salzsäure versetzt und bis etwa auf die Hälfte des Volumens auf dem Wasserbade eingedampft.

Die hierbei sich gallertartig abscheidende Kieselsäure, herrührend vom aufgelösten Glase des bei der Oxydation

angewandten Kolbens, wurde abfiltriert. Zu dem Filtrate wurde nun solange Salzsäure zugesetzt, bis kein weiterer Niederschlag mehr entstand.

Das Oxydationsprodukt fiel als ein blendendweisser, flockiger Niederschlag, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser gut nachgewaschen und hierauf auf dem Thonteller getrocknet wurde; ich erhielt so ein weisses Pulver, das sich aus Alkohol beim Verdunsten in krystallinischen Krusten abschied.

Die Ausbeute war verhältnismässig sehr gut; ich erhielt fast 5 g Oxydationsprodukt.

Es löst sich in Alkalien sehr leicht, ebenso in Alkohol; in Wasser und Äther ist es fast unlöslich.

Die Substanz begann bei 209° zu erweichen und schmolz bei 220°.

Nach der hier beschriebenen Oxydation sollten zwei Methylgruppen in Carboxyle übergeführt werden.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung des erhaltenen Produktes lieferte folgende Zahlen:

0,2166 g Substanz gaben 0,4439 g CO_2 und 0,0953 g H_2O.

Berechnet für $C_{24}H_{23}AsO_5$:	Gefunden:
C = 61,79 %	55,89 %
H = 4,94 %.	4,90 %.

Die ausgeführten Analysen lieferten also Resultate, welche auch nicht annähernd der Formel entsprachen.

Ich unternahm nun einen zweiten Versuch mit geringeren Mengen und führte die Oxydation noch langsamer und vorsichtiger aus.

3 g Dipseudocumylphenylarsin wurden, um sie in der möglich feinsten Form zu erhalten, in heissem Alkohol gelöst, dann mit Wasser gefällt und das Gemisch unter Zusatz kleiner Wassermengen auf dem Wasserbad mehrere Male bis zur Hälfte des Volumens eingedampft, wodurch der Alkohol vollständig verdrängt wurde. Auf diese Weise erhielt ich das Arsin in feinen Flocken.

Nun setzte ich 3 g Kalihydrat hinzu und verdünnte mit viel Wasser. Die Oxydationsflüssigkeit — 5,7 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser — wurde tropfenweise zugesetzt, und dabei wurde der Kolbeninhalt unausgesetzt vermittelst Wasserturbine, in Verbindung mit einem Rührapparat, in Bewegung erhalten.

Die Temperatur des Reaktionsgemisches wurde durch Einstellen des Kolbens in ein geräumiges Wasserbad beständig auf 50° gehalten.

Nach 5 Wochen war die ganze Oxydationsflüssigkeit zugesetzt. Das hierbei erhaltene Produkt schmolz annähernd bei 212—220°.

Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

0,1663 g Substanz lieferten 0,3427 g CO_2, 0,0754 g H_2O, entsprechend:

56,27 % C.
5,04 % H.

Trotz aller Vorsichtsmassregeln gelangte ich also auch diesmal zu einem Resultate, welches ganz deutlich erkennen liess, dass die Oxydation weiter fortgeschritten war als bis zu der Säure mit zwei Carboxylen.

Da nun aber das Kaliumpermanganat bei beiden Versuchen nur in theoretisch notwendiger Menge angewandt worden war, so musste also der höher oxydierte Teil auf Kosten eines weniger oxydierten Teiles entstanden sein.

Es zeigte sich nun thatsächlich bei der Untersuchung des Filterrückstandes, dass ausser Braunstein auch etwas noch unverändertes Dipseudocumylphenylarsin vorhanden war.

Die Erklärung war jetzt sehr einfach: Das einmal bei der Oxydation angegriffene Arsin wird vermöge der Carboxylgruppe in Alkali leicht löslich; in diesem gelösten, also äusserst fein verteilten Zustand ist es nun der weiteren Oxydation noch leichter zugänglich, als das ungelöste, sich noch im festen Zustande befindliche, ursprünglich angewandte Arsin.

Die Folge also war, dass man bei der Oxydation ein Gemisch erhielt, welches aber im Durchschnitt höher oxydiert war als es den zwei Carboxylen entsprach.

Hieraus ergibt sich, dass auf diese Art die Oxydation nie zu einem einheitlichen Körper führen konnte; es mussten daher andere Wege eingeschlagen werden.

b) Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1,2) im zugeschmolzenen Rohr.

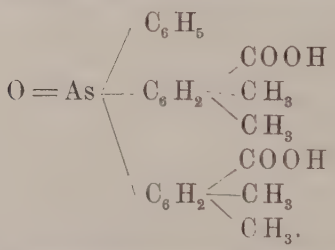
Bei vorsichtig geleitetem Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr zersetzt sich Salpetersäure (von der Dichte 1,2) bei Gegenwart oxydabler Substanzen folgendermassen:

$$2\,HNO_3 = H_2O + 2\,NO + 3\,O_3.$$

Dementsprechend lässt sich genau die zur Oxydation nötige Menge Salpetersäure berechnen.

24.

Phenyldixylylarsinoxyddicarbonsäure.



2 g Dipseudocumylphenylarsin wurden genau mit 4,7 g Salpetersäure — von der Dichte 1,2 — im Einschmelzrohre 12 Stunden lang erhitzt.

Zuerst 5 Stunden auf ca. 100°,
dann 2 „ „ „ 120,
2 „ „ „ 140 und
schliesslich 3 „ „ „ 180° C.

Nach vollständigem Erkalten des Rohres zeigte sich beim Öffnen hoher Druck unter Entweichen von Stickoxydgas.

Die Substanz war teils krystallinisch, teils zu einer hellgelben Masse zusammengeschmolzen und wurde nach Abgiessen der überstehenden, wässerigen Flüssigkeit in verdünntem Ammoniak gelöst, wodurch eine hellgelbe, klare Lösung entstand. Durch Zusatz von verdünnter Salzsäure bis wenig über die Neutralisation schied sich die Säure als hellgelber, flockiger Niederschlag aus, der abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Nach zweimaliger fraktionierter Fällung in der eben angegebenen Weise, wurde das Produkt noch durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol unter Wasserzusatz gereinigt.

Ich erhielt so nach Abpressen auf dem Thonteller und längerem Trocknen im Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure die Phenyldixylylarsinoxyddicarbonsäure als schwach gelb gefärbtes, amorphes Pulver.

Eine Kohlenwasserstoff- und eine Arsenbestimmung ergaben folgende Resultate:

0,2022 g Substanz lieferten 0,4539 g CO_2 und 0,0918 g H_2O, 0,3412 g Substanz lieferten 0,1114 g $Mg_2As_2O_7$.

	Berechnet für:	Gefunden:
$O=As(C_6H_5)[C_6H_2(CH_3)_2COOH]_2$		
C	61,79 %	61,22 %
H	4,94 %	5,05 %
As	16,10 %.	15,80 %.

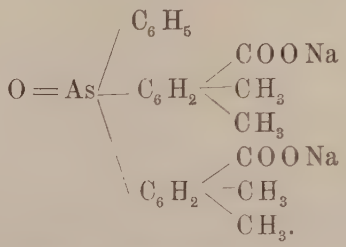
Die vorliegende Säure ist schon in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Petroläther.

In ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Ammoniak löst sie sich glatt auf unter Bildung des betreffenden Salzes. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 198—199° C.

Zur Bestimmung der Basicität der vorliegenden Säure wurde eine Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge vorgenommen, — als Indicator diente Phenolphtaleïn — in-

dem ich zuerst die in Wasser suspendierte Säure durch überschüssige Titer-Natronlauge in Lösung brachte und dann den Überschuss derselben mit $^1/_{10}$ Normal-Salzsäure zurücktitrierte.

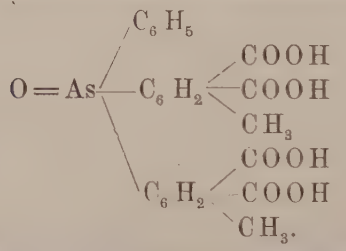
0,2133 g Säure verbrauchten 9,4 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, während nach der Berechnung 9,2 ccm erforderlich waren, entsprechend der Formel:



Also ist die Säure zweibasisch.

25.

Phenylditolylarsinoxydtetracarbonsäure.



Ähnlich der eben erhaltenen Phenyldixylylarsinoxyddicarbonsäure wird dieser Körper durch 12stündiges Erhitzen von 2 g Dipseudocumylphenylarsin mit 8,65 g Salpetersäure von der Dichte 1,2 im zugeschmolzenen Rohre dargestellt. Der Inhalt hatte dann krystallinisches Aussehen, konnte jedoch schlecht aus dem Rohre herausgebracht werden.

Ich verfuhr daher wie früher: Es wurde von der Flüssigkeit abgegossen, mit Wasser nachgespült und der

Rückstand direkt im Rohre in Ammoniak gelöst. Durch Ansäuren der klaren Lösung schied sich die freie Phenylditolylarsinoxydtetracarbonsäure als flockiger Niederschlag aus, welcher abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und noch zweimal aus Alkohol unter Wasserzusatz umkrystallisiert wurde. Im Exsikkator, über Schwefelsäure getrocknet, erhielt ich ein hellgelbes, amorphes Pulver.

Bei der Schmelzpunktbestimmung begann es bei 213° zu erweichen, und bei 216° schmolz es zu einer zähen Masse.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

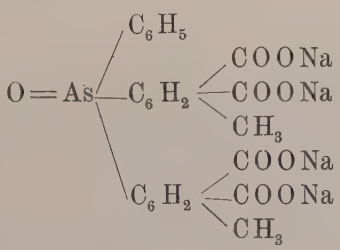
0,2764 g Substanz gaben 0,5534 g CO_2 und 0,0966 g H_2O.

	Berechnet für:	Gefunden:
$O=As(C_6H_5)[C_6H_2(CH_3)(COOH)_2]_2$		
C	54,75 %	54,61 %
H	3,61 %.	3,88 %.

Die so erhaltene Tetracarbonsäure ist in kaltem Alkohol leicht und in heissem Wasser schon merklich löslich; bezüglich der anderen Lösungsmittel verhielt sie sich wie die Dicarbonsäure.

Bei der Titration mit 1/10 Normal-Natronlauge verbrauchten 0,2288 g Säure 17,6 ccm.

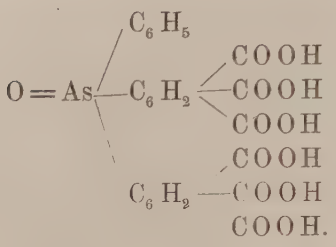
Für das normale Natronsalz der Phenylditolylarsinoxydtetracarbonsäure



wurden 17,4 ccm berechnet. — Also ist die Säure in der That vierbasisch.

26.

Triphenylarsinoxydhexacarbonsäure.



Dieser Körper war am besten zugänglich, da er als höchstes Oxydationsprodukt nicht so sehr von der Quantität der zugesetzten Salpetersäure abhängig war und sich stets schon im Rohre beim Erkalten in weissen Kryställchen abschied. Bei den verschiedentlich angestellten Versuchen ergab sich, dass durch Erhitzen des Arsins, sowohl mit der theoretisch erforderlichen Menge Salpetersäure, als auch mit einem grösseren Überschuss derselben immer dasselbe Produkt entstand, was durch Analyse, Schmelzpunkt und Silbersalz nachgewiesen wurde.

2 g Dipseudocumylphenylarsin wurden mit 16 g (theoretisch 12,65) Salpetersäure von der Dichte 1,2 im Einschmelzrohr 15 Stunden lang erhitzt, zuerst mehrere Stunden auf 110 °, und gegen Schluss wurde die Temperatur bis auf 180 ° gesteigert.

Beim Öffnen des vollständig erkalteten und hierauf noch zur Vorsicht in Eis gekühlten Rohres zeigte sich sehr heftiger Druck unter Entweichen von Stickoxyden.

Der Inhalt bestand aus losen, weissen, harten Kryställchen und einer hellgelben Flüssigkeit. Die Kryställchen wurden gut mit Wasser gewaschen und hierauf noch aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es schied sich nach einigem Stehen ein mikrokrystallinisches Pulver ab, das auf Thonteller abgepresst und über Chlorcalcium getrocknet wurde.

Aus 2 g Dipseudocumylphenylarsin erhielt ich 1,3 g Oxydationsprodukt.

Der Schmelzpunkt lag circa bei 275°.

Die Triphenylarsinoxydhexacarbonsäure ist in heissem Wasser löslich, ebenso auch in heissem Alkohol; in Alkalien löst sie sich unter Salzbildung sofort auf.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1778 g Substanz lieferten 0,3243 g CO_2 und 0,0412 g H_2O.

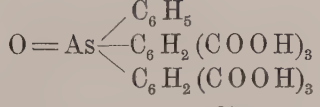
Arsenbestimmung:

0,4330 g Substanz ergaben 0,1147 g $Mg_2As_2O_7$.

Gefunden:

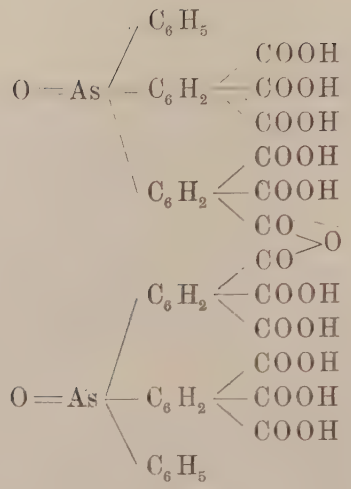
C	49,75 %
H	2,57 %
As	12,82 %.

Berechnet für die Triphenylarsinoxydhexacarbonsäure:



C	49,15 %
H	2,56 %
As	12,79 %

und für das äussere Anhydrid der Triphenylarsinoxydhexacarbonsäure:



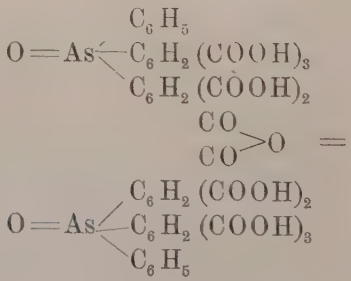
C 49,91 %
H 2,42 %
As 13,00 %.

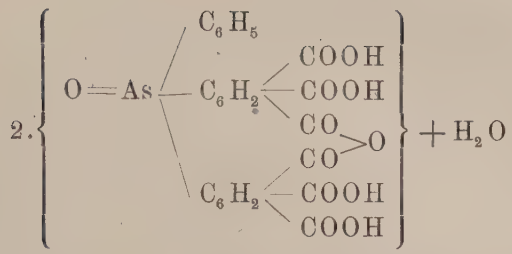
Aus den vorliegenden Resultaten schloss ich, dass das äussere Anhydrid vorlag, welches als „erstes“ bezeichnet wurde.

Nun wurde die Substanz im Trockenschrank auf 105 bis 110° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt.

2,0325 g Substanz verloren 0,0279 g H_2O entsprechend 1,37 % H_2O.

Nach der Gleichung:





spaltet 1 Molekül des ersten Anhydrides der Hexacarbonsäure beim Erwärmen 1 Molekül Wasser ab unter Bildung zweier Moleküle eines inneren Anhydrides, welches wir als „zweites“ Anhydrid der Hexacarbonsäure bezeichnen wollen. Hiernach berechnet sich der Wasserverlust beim Trocknen auf 1,56 %, mit welchem das gefundene Resultat 1,37 % übereinstimmt. Bei einer Kohlenwasserstoffbestimmung erhielt ich von dem zweiten Anhydride folgende Zahlen:

0,2301 g Substanz lieferten 0,4267 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.

Berechnet für das II. Anhydrid:	Gefunden:
C 50,70 %	50,57 %
H 2,29 %.	2,41 %.

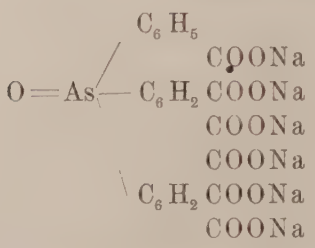
Der Schmelzpunkt dieses so erhaltenen II. Anhydrides der Triphenylarsinoxydhexacarbonsäure lag ungefähr bei 288—290°.

Die weiteren Versuche über Anhydrisierung der Säure bei höherer Temperatur ergaben: Bei 140° getrocknet, nahm das Gewicht des Körpers auch nach vielen Stunden nicht merklich ab. Auf 160° erhitzt, trat Bräunung ein, und es konnten daher aus der Gewichtsabnahme keine bestimmten Schlüsse gezogen werden.

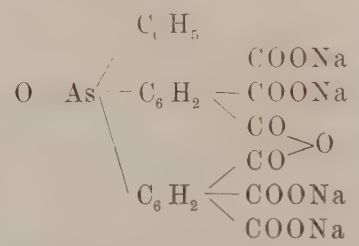
Bei der Titration des zweiten Anhydrids erhielt ich folgende Resultate:

0,2865 g Substanz brauchten 19,8 ccm 1/10 Normal-Natronlösung. —

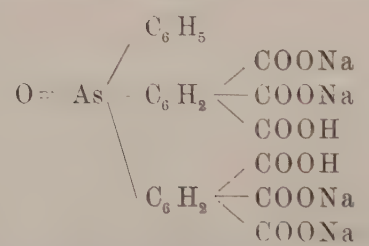
Während für die 6 basische Säure:



30,2 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlösung berechnet wurden, entsprechen dem zweiten Anhydrid:



respektive dem sauren Salze der Hexacarbonsäure:



20,1 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlösung.

Erhitzte ich aber die bereits neutralisierte Lösung der Säure auf freier Flamme zum Sieden, so konnte ich annähernd noch 7 ccm der obigen Natronlösung hinzusetzen, bis endlich die Rotfärbung des Phenolphtalein dauernd blieb.

Also hat die dargestellte Säure in der Hitze eine grössere Basicität. — Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie aber vierbasisch.

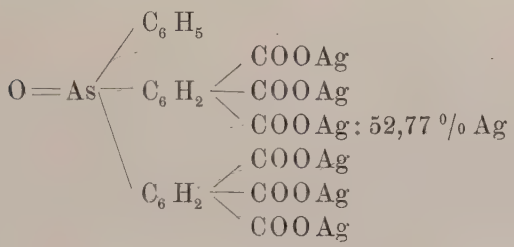
Das Silbersalz der Triphenylarsinoxydhexacarbonsäure wurde durch Fällung mit Silbernitrat aus der vorsichtig mit Ammoniak neutralisierten Lösung der Säure als weisser, käsiger Niederschlag erhalten, der sich aber an der Luft bald verfärbte.

Nach dem Auswaschen und Trocknen stellte derselbe ein graues, amorphes Pulver dar.

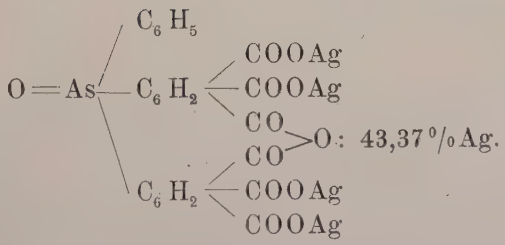
Die Silberbestimmungen mehrerer auf gleiche Art dargestellten Silbersalze differierten um 0,8 %, wahrscheinlich hängt die Aufnahmefähigkeit sehr von der Temperatur ab, sowie vorher bei der Titration erwiesen wurde.

Die Analyse ergab: 0,3022 g Substanz lieferten 0,1721 g AgCl; entsprechend 42,86 % Ag.

Berechnet für

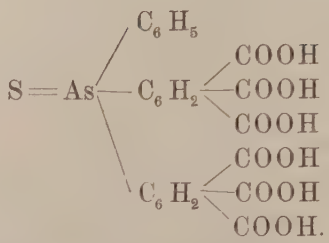


und für



Es liegt also das Silbersalz des zweiten Anhydrides der Hexacarbonsäure vor.

Versuche zur Darstellung der Triphenylarsinsulfid-hexacarbonsäure:



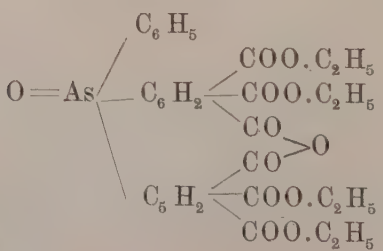
Analog dem Dipseudocumylphenylarsinsulfid hoffte ich auch ein Sulfoprodukt dieser Säure zu erhalten.

Aber weder durch langes Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heisse alkoholische Lösung der Säure, noch durch Erhitzen derselben mit alkoholischer oder wässeriger Lösung von Schwefelammonium und überschüssigem Schwefel im Einschmelzrohr, noch durch Zusammenschmelzen mit Schwefel konnte ich das Sulfid erhalten.

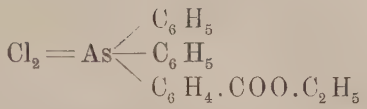
Wahrscheinlich dürfte es durch das Vorhandensein der negativen Gruppen in der Säure bedingt sein, dass die Schwefelverbindung trotz dieser wiederholten Versuche nicht erhalten werden konnte. Selbst die Nitroprussidnatrium-Reaktion verlief negativ

27.

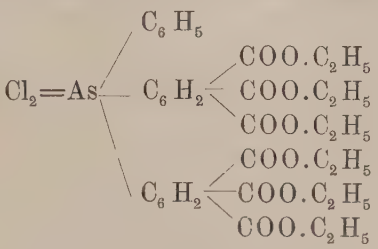
Triphenylarsinoxydhexacarbonsäuretetraäthylesteranhydrid.



Analog der von Lauterwald[1] dargestellten Verbindung:



versuchte ich nun aus meiner Hexacarbonsäure einen Ester



zu erhalten.

Ich verfuhr nun genau nach den Angaben Lauterwald's.

1 g reiner Säure wurde in absolutem Alkohol gelöst und gut getrocknetes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Man lässt hierauf diese Lösung längere Zeit in einem evakuierten Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure und gut ausgeglühtem Natronkalk stehen. Nach einigen Tagen schieden sich kleine, zarte, zu Warzen vereinigte Nädelchen aus, die auf einem Thonteller abgepresst und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in seidenglänzenden Kryställchen erhalten wurden.

Sie besassen den Schmelzpunkt 192—194°, waren völlig luftbeständig und gaben, in heissem Alkohol gelöst, mit salpetersaurem Silber keine Fällung; es war also kein Chlor eingetreten.

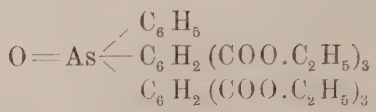
Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1872 g Substanz gaben 0,3862 g CO_2 und 0,0739 g H_2O, entsprechend: C 56,27 %
H 4,39 %.

---

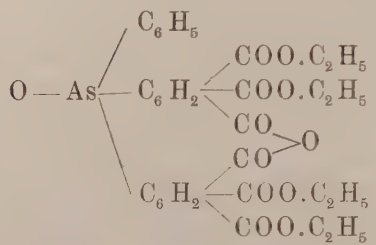
[1] Lauterwald, Inaug.-Dissert., Rostock 1897.

Berechnet für:



C 57,29 %
H 5,17 %

und für



C 56,47 %
H 4,27 %.

Die Analyse ergab also Zahlen, welche den Resultaten des Tetraäthylesters des zweiten Anhydrides der Hexacarbonsäure entsprachen.

Der erhaltene Ester löst sich schwer in heissem Alkohol und auch in Alkalien erst nach einigem Stehen; in heissem Wasser ist er völlig unlöslich.

Durch Erhitzen mit Alkalien wird der Ester verseift und aus der Lösung scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure die ursprüngliche Hexacarbonsäure wieder aus.

Zum Schluss möge es mir gestattet sein, bezüglich der drei beschriebenen Säuren noch folgende Bemerkungen anzuschliessen.

Während die niedrigste Oxydationsstufe der drei Säuren: die Phenyldixylylarsinoxyddicarbonsäure gelblich gefärbt war, die nächste: die Phenylditolylarsinoxydtetracarbonsäure nur noch schwach diese Farbe zeigte, erhielt ich die höchste Oxydationsstufe: die s-Phenylarsinoxyddiphenylhexacarbonsäure als rein-weisses, krystallinisches Pulver.

Die Gelbfärbung rührte von beigemengten Nitroprodukten her, die bei der Oxydation des Arsins mit verdünnter Salpetersäure entstanden waren.

Die hierzu ausgeführten Stickstoffanalysen ergaben folgende Resultate:

Dicarbonsäure: 0,32% N
Tetracarbonsäure: 0,15 „ „
Hexacarbonsäure: Spuren „ .

Die Verunreinigung mit Nitroderivaten war wahrscheinlich auch die Ursache, weshalb die ersten zwei Säuren nicht krystallinisch erhalten werden konnten.

Ich wollte daher die Nitrogruppe zunächst durch Reduktion in Amidogruppe überführen; aber alle Versuche mit nascierendem Wasserstoff durch Zinn und Salzsäure führten nicht zum gewünschten Ziel.

Die alkoholische Lösung der Säure gab bei der Reduktion vorwiegend harzige Substanzen, die einen eigentümlichen, charakteristischen Arsingeruch besassen. Wahrscheinlich dürfte bei der Reduktion eine weitergehende Zersetzung eingetreten sein, so wie bei den Versuchen Lauterwald's[1], die Diphenylbenzarsinsäure mit Zinn und Salzsäure oder mit Natriumamalgam zu Diphenylbenzarsiniger Säure zu reduzieren.

Ich nahm aus diesen Gründen von weiteren Reduktionsversuchen Abstand.

Betreffend die Zersetzung der Salpetersäure im Einschmelzrohre beobachtete ich folgendes:

Wenn ich zur Oxydation des Dipseudocumylphenylarsins genau die berechnete Menge der verdünnten Salpetersäure oder weniger anwandte, so zeigte der Röhreninhalt nach vollendeter Reaktion, also nach circa 12stündigem Erhitzen, sowohl im heissen als auch im abgekühlten Zustande, dass die gasförmigen Zersetzungsprodukte der Salpetersäure farblos waren; beim Öffnen der Röhren entwichen die Gase, indem sie sich sogleich

---

[1] Lauterwald, Inaug.-Dissert., Rostock 1897.

braun färbten. Also kann man annehmen, dass das Gas Stickoxyd war und die Zersetzung der Salpetersäure so vor sich ging, wie eingangs erwähnt worden war:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO + H_2O + 3\,O.$$

II. Abschnitt.

Das m-Dixylylphenylarsin und dessen Derivate.

Das zur Darstellung des m-Dixylylphenylarsins nötige Phenylarsinchlorür wurde im I. Abschnitt ausführlich beschrieben. Es erübrigt noch die Darstellungsweise des Monobrommetaxylols.

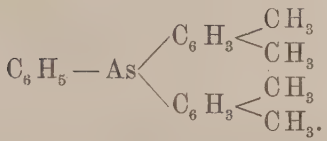
100 g Metaxylol werden mit gleichem Volumen Schwefelkohlenstoff verdünnt und die berechnete Menge Brom (151 g) unter Zufügung einer verdünnten Eisenchloridlösung zugesetzt. Das Brom lässt man langsam zutropfen und kühlt bei Erwärmung. Ist alles Brom zugesetzt, so lässt man einige Stunden stehen und schüttelt während dieser Zeit öfters um. Dann giesst man das ganze Reaktionsgemisch in einen Scheidetrichter, wäscht anfangs mit reinem Wasser, um vom Eisenchlorid zu befreien und dann mit verdünnter Natronlauge, um den gelösten Bromwasserstoff zu entfernen. Hierauf wird das Reaktionsprodukt mit Chlorcalcium versetzt und längere Zeit damit in Berührung gelassen.

Wenn die Flüssigkeit ganz klar geworden ist, giesst man sie durch ein trockenes Filter in einen Fraktionierkolben und destilliert auf dem Wasserbad den Schwefelkohlenstoff ab; die Fraktion des Monobrommetaxylols bei 202—204° C. wurde für sich aufgefangen.

Zu der weiteren Verarbeitung muss das Produkt vollständig wasserfrei sein; man verwahrt es daher in einer gut schliessenden Flasche über Chlorcalcium.

1.

m-Dixylylphenylarsin.



Aus dem Phenylarsinchlorür wurde nun unter Zuhilfenahme von Monobrommetaxylol und metallischem Natrium in ätherischer Lösung entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:

$$C_6H_5AsCl_2 + 2[C_6H_3Br(CH_3)_2] + 4Na =$$
$$C_6H_5As[C_6H_3(CH_3)_2]_2 + 2NaBr + 2NaCl$$

das m-Dixylylphenylarsin dargestellt.

Zur Ausführung der Reaktion wurden in einem Rundkolben von circa 1 Liter Inhalt 38 g fein zerschnittenes Natrium mit 400 ccm völlig wasserfreiem Äther übergossen und nun unter beständigem Umschütteln ein Gemisch von 46 g frisch destilliertem Phenylarsinchlorür und 77 g trockenem Monobrommetaxylol hinzugefügt.

Man verbindet den Rundkolben mit einem Rückflusskühler und setzt oben noch, um vor Feuchtigkeit zu schützen, ein Chlorcalciumrohr auf.

Die Reaktion geht am gleichmässigsten vor sich, wenn man den Kolben in Eiswasser stehen lässt; sie verläuft alsdann langsam aber stetig ohne besondere Blasenbildung. Den Fortgang der Reaktion kann man am deutlichsten an der Schwärzung und dem allmähligen Zerfall des Natriums beobachten.

Nach 8 Stunden ist der Prozess der Hauptsache nach beendet, und man lässt nun noch über Nacht stehen. Hierauf wird filtriert, der Rückstand mehreremale mit heissem Äther extrahiert und das Gesamt-Filtrat durch Abdestillieren vom Äther befreit. Im Kolben blieb nun ein gelblicher Sirup zurück, der, in eine Krystallisierschale gebracht, nach einigen Stunden besonders bei Anwendung

einer Kältemischung und Reiben mit einem Glasstabe zu einem krystallinischen Brei erstarrt. An der Saugpumpe vom anhängenden Öle befreit und mit kaltem Alkohol nachgewaschen, wird das Produkt fast rein weiss.

Man krystallisiert noch einige Male aus heissem Alkohol um, wobei sich der Körper beim Erkalten in weissen Kryställchen ausscheidet.

Da die alkoholische Lösung meistens gelb gefärbt ist, so muss man um dieselbe zu entfärben einige Zeit am Rückflusskühler mit Tierkohle kochen.

Die Ausbeute betrug 45 g, entsprechend 60 Prozent der theoretischen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 99° C.

Das m-Dixylylphenylarsin ist in Äther, Chloroform, Benzol und Petroläther sehr leicht löslich, schwerer in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser.

Analyse des m-Dixylylphenylarsins:

Die mit Bleichromat und Kupferoxyd ausgeführte Kohlenwasserstoffbestimmung ergab:

0,2146 g Substanz lieferten 0,5727 g CO_2 und 0,1246 g H_2O und eine Arsenbestimmung nach Michaelis und la Coste:

0,2678 g Substanz lieferten 0,1131 g $Mg_2As_2O_7$.

Berechnet für: $C_6H_5.(C_8H_9)_2As$		Gefunden:
C	72,92 %	72,78 %
H	6,36 %	6,45 %
As	20,72 %.	20,44 %.

Eine Vergleichung der Schmelzpunkte des von Michaelis und la Coste[1] dargestellten Triphenylarsins und des von Heine[2] erhaltenen m-Trixylylarsins mit

[1] Annal. Chem. 201. 237.

[2] Inaug.-Dissert., Rostock 1892.

dem von mir angegebenen m-Dixylylphenylarsin zeigt, dass hier der Schmelzpunkt der letzten Verbindung nicht genau in der Mitte der beiden erst genannten Arsine liegt.

Triphenylarsin-Schmelzpunkt	58—59°
m-Dixylylphenylarsin-Schmelzpunkt	99°
m-Trixylylarsin-Schmelzpunkt	166°.

Um aus den grossen Mengen sirupartiger Konsistenz, die sich beim Absaugen des ursprünglichen Krystallbreis und aus den gesamten Mutterlaugen ergaben, noch reines m-Dixylylphenylarsin zu gewinnen, wurde es in die Quecksilberchlorid-Verbindung übergeführt und dieselbe nachher mit alkoholischer Kalilauge zersetzt, gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5As[C_6H_3(CH_3)_2]_2 . HgCl_2 + 2KOH =$$
$$C_6H_5As[C_6H_3(CH_3)_2]_2 + 2KCl + HgO + H_2O.$$

Es wurde folgenderweise verfahren:

Die gesamten Mutterlaugen wurden mit einer alkoholischen Quecksilberchlorid-Lösung versetzt, worauf sofort ein weisser, schwerer Niederschlag herausfiel.

Aus $^2/_3$ Teilen Chloroform und $^1/_3$ Teil Alkohol krystallisiert die Verbindung in feinen Nädelchen. Dieselbe wird in einer Reibschale mit alkoholischer Kalilauge tüchtig angerührt, nach längerem Stehen vom abgeschiedenen Quecksilberoxyd und Chlorkalium filtriert und mit heissem Alkohol nachgewaschen. Im Filtrate wird das überschüssige Kaliumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäure als Kaliumcarbonat gefällt, filtriert und das Filtrat eingedampft, worauf nach dem Erkalten ein Krystallbrei resultiert, der noch mit heissem Wasser an der Saugpumpe gewaschen wird, um ihn von den anhängenden Kaliumverbindungen zu befreien.

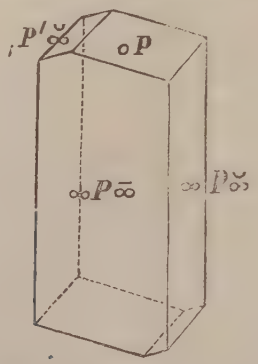
2.

Krystallographische Untersuchung des m-Dixylylphenylarsins.

Die Krystalle des m-Dixylylphenylarsins zeigen unter dem Mikroskop in parallel polarisiertem Lichte nach allen

3 Achsen schiefe Auslöschung; sie gehören daher dem triklinen System an.

An den Krystallen treten folgende Formen auf:



1. Makropinakoid: $\infty P \bar{\infty}\{100\}$
2. Brachypinakoid: $\infty P \breve{\infty}\{010\}$
3. Basisches Pinakoid: $0P\{001\}$
4. Brachydoma: $,P' \breve{\infty}\{011\}$.

Die Winkelmessungen ergaben folgende Resultate:

$A = 98^0\ 44'\ 30''$ $\quad \alpha = 98^0\ 6'\ 50''$
$B = 99^0\ 57'\ 30''$ $\quad \beta = 99^0\ 24'\ 10''$
$C = 94^0\ 25'\ 30''$ $\quad \gamma = 92^0\ 59'\ 30''$.

In Ermangelung eines Prismas konnte a nicht berechnet werden:

$$a : b : c = a(?) : b : 0{,}88653.$$

Die gemessenen Winkel sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

$\infty P \infty : \infty P \breve{\infty}\{100:010\} = 85^0\ 32'\ 30''$
$\infty P \bar{\infty} : \infty P \breve{\infty}\{100:010\} = 94^0\ 25'\ 45''$
$0P : \infty P \bar{\infty}\{001:100\} = 80^0\ 3'\ 45''$
$0P : \infty P \bar{\infty}\{001:100\} = 99^0\ 57'\ 30''$
$\infty P \breve{\infty} : ,P' \breve{\infty}\{010:011\} = 53^0\ 47'$
$,P \breve{\infty}' : 0P\{011:001\} = 44^0\ 57'\ 30'$
$0P : \infty P \breve{\infty}\{001:010\} = 81^0\ 5'\ 30''$
$,P' \breve{\infty} : \infty P \bar{\infty}\{011:100\} = 93^0\ 5'$
$,P' \breve{\infty} : \infty P \bar{\infty}\{011:100\} = 85^0\ 6'\ 30''$.

Gewöhnlich ist das Makropinakoid hervorragend gross ausgebildet, während das Brachydoma entweder nur sehr klein bleibt oder oft auch gänzlich fehlt.

Die Krystalle sind stark lichtbrechend und zeigen Spaltbarkeit nach dem Makropinakoid und dem basischen Pinakoid.

Die Krystalle zu dieser Untersuchung stellte ich dar durch äusserst langsame Verdunstung einer Lösung des Arsins in 2 Teilen Äther und 1 Teil Alkohol.

Die so erhaltenen Krystalle sind ziemlich weich und lassen sich mit den Fingern zerdrücken. Beim raschen Krystallisieren, z. B. aus heissem Alkohol erhielt ich das m-Dixylylphenylarsin immer nur in feinen, langen aber spröden Nädelchen.

Doppelsalze des m-Dixylylphenylarsin.

3.

m-Dixylylphenylarsinplatinchlorid.

$$\{C_6H_5 . As[C_6H_3(CH_3)_2]_2 . HCl\}_2 PtCl_4.$$

Zu einer Lösung des m-Dixylylphenylarsins in viel Chloroform wurde die theoretisch notwendige Menge einer alkoholischen Platinchloridlösung hinzugefügt. Nach einiger Zeit fällt das Doppelsalz in feinen, gelben, verfilzten Nädelchen heraus. Das Krystallpulver wurde abgesaugt, mit Alkohol gut gewaschen, auf Thonteller gepresst und im Exsikkator getrocknet.

0,5312 g Substanz lieferten bei der Platinbestimmung im Rose Tiegel: 0,0903 g Platin.

Berechnet für:	Gefunden:
$\{C_6H_5 . (C_8H_9)_2 As\}_2 H_2 PtCl_6$	
Pt 17,12 %.	16,99 %.

Das Platindoppelsalz schmolz ungefähr bei 300°, wobei aber gleichzeitig auch schon Zersetzung eintrat.

4.

m-Dixylylphenylarsinquecksilberchlorid:

$C_6H_5\text{-}As\text{-}[C_6H_3(CH_3)_2]_2 . HgCl_2$.

Die theoretischen Mengen beider Komponenten werden in alkoholischer Lösung gemischt, und es fällt sofort ein schwerer, weisser Niederschlag; man setzt nun soviel Chloroform hinzu, bis sich der Niederschlag in der Hitze wieder löst, worauf nach langsamem Erkalten das Quecksilberchlorid-Doppelsalz in feinen, glänzenden Nädelchen auskrystallisiert.

Quecksilberbestimmung:

0,3812 g Substanz lieferten 0.1403 g Schwefelquecksilber, entsprechend einem Gehalte von

Berechnet:	Gefunden:
Hg 31,59 %.	31,73 %.

Der Schmelzpunkt liegt bei 224°.

Das m-Dixylylphenylarsinquecksilberchlorid ist in heissem Eisessig und in Chloroform leicht löslich, sehr schwer aber in Alkohol.

Halogenadditionsprodukte des Arsins.

5.

m-Dixylylphenylarsindichlorid.

$C_6H_5 . [C_6H_3(CH_3)_2]_2 As . Cl_2$.

Ich verfuhr hierbei ganz ähnlich wie bei der analogen Dipseudocumylphenylarsin-Verbindung.

Es wurde in die Lösung von 2 g m-Dixylylphenylarsin in vollständig wasser- und alkoholfreiem Tetrachlorkohlenstoff gut getrocknetes Chlor eingeleitet und nach

einigem Stehen der Überschuss desselben durch einen andauernden Kohlensäurestrom vertrieben. Hierauf wurde im Vakuum-Exsikkator der grösste Teil des Lösungsmittels verdunstet und dann wasserfreier Äther zugesetzt; durch Reiben mit einem Glasstabe entstand aus der zuerst zähen Masse ein reinweisses Krystallpulver, das aber beim Absaugen an der Luft zerfloss. Daher liess ich den Äther und Tetrachlorkohlenstoff im Vakuum-Exsikkator vollständig verdunsten und erhielt so das Dichlorid trocken und rein.

Die Ausbeute hierbei war quantitativ.

Chlorbestimmung:

0,2175 g Substanz lieferten 0,1387 g AgCl.

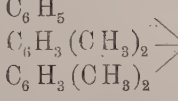
Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5\text{-}(C_8H_9)_2AsCl_2$.	
Cl 16,39 %	15,78 %

Bei der Schmelzpunkt-Bestimmung begann das Chlorid bei 172° zu erweichen und schmolz bei 176°.

Das m-Dixylylphenylarsindichlorid ist in Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht löslich, in Äther und Petroläther unlöslich.

6.

m-Dixylylphenylarsinoxychlorid.



Durch Auflösen des eben erhaltenen Dichlorides in sehr wenig Alkohol und Zusatz von trockenem Äther scheidet sich nach mehrtägigem Stehen ein weisses Krystallpulver aus, welches abgesaugt und auf einem Thonscherben getrocknet wurde.

Das so erhaltene Oxychlorid oder Chlorhydrat ist ziemlich luftbeständig.

Chlorbestimmung:

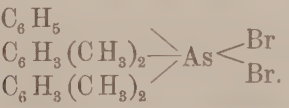
0,3141 g Substanz ergaben 0,1108 g AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
Cl 8,56 %.	8,73 %.

Das m-Dixylylphenylarsinoxychlorid schmilzt bei 146,5° C.; es zeigt ganz dieselben Löslichkeitsverhältnisse, wie die entsprechende Dipseudocumylphenyl-Verbindung.

7.

m-Dixylylphenylarsindibromid.



Trotz der nach den verschiedensten Richtungen hin ausgeführten Versuche gelang es mir nicht, das Dibromid rein darzustellen.

Es wurden die Versuche in Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Petroläther und Schwefelkohlenstoff-Lösung angestellt, einmal wurde Brom in theoretischer Menge und einmal im Überschuss angewandt. Ich erhielt dabei Körper, deren Bromgehalt zwischen 22 und 25 Prozenten schwankte.

Die Theorie verlangt aber 30,65 % Brom.

Zwar entstanden beim Zusatz von trockenem Brom, das in Tetrachlorkohlenstoff gelöst war, zur ätherischen Lösung des Arsins feine, verfilzte Nädelchen, die aber selbst im fest verschlossenen Gefäss sehr bald zerflossen.

Daher verrieb ich den nach Verdunsten der Lösungsmittel erhaltenen Rückstand mit trockenem Äther, wodurch ich ein hellgelbes, amorphes Pulver erhielt, das aber bei wiederholten Versuchen für den Bromgehalt Zahlen lieferte, die wie oben angeführt, absolut nicht der Theorie entsprachen.

Das so erhaltene Produkt raucht an der Luft und zerfliesst sehr rasch.

Man erhält aus diesem Körper sehr leicht das

8.

m-Dixylylphenylarsinoxybromid

$$C_6H_5 \quad \diagdown \quad Br$$
$$[C_6H_3(CH_3)_2]_2 \rightrightarrows As < O\,H.$$

durch Auflösen in wenig Alkohol und Zusatz von Äther bis zur Trübung. Es schied sich zunächst ein Öl aus, das nach längerem Stehen zu zarten, rosettenförmigen Krystalldrusen erstarrte. Nach Absaugen und Waschen mit Äther waren sie bereits analysenrein.

Brombestimmung:

0,4625 g Substanz lieferten 0,1888 g AgBr.

Berechnet:	Gefunden:
Br 17,43 %	17,37 %

Der Schmelzpunkt des Oxybromides lag genau bei 156,5° C.

Denselben Körper erhielt ich auch durch Hinzufügen von Brom zur Lösung des m-Dixylylphenylarsin in Chloroform und Ausfällen mit Äther; auf diese Art bekam ich das Oxybromid als feines Krystallpulver, das genau den obigen Schmelzpunkt besass; ebenso stimmten auch die Analysen-Resultate mit den obigen vollkommen überein.

9.

m-Dixylylphenylarsinperjodid.

$$C_6H_5 . [C_6H_3(CH_3)_2]_2 As\ J_2 . J_2.$$

Zur ätherischen Lösung von 2 g m-Dixylylphenylarsin liess ich langsam unter öfterem Umschütteln eine Lösung von 1,4 g Jod in Tetrachlorkohlenstoff hinzutropfen. Es schied sich am Boden des Gefässes eine dunkelrotbraune, klebrige Masse aus, die nach Abgiessen der überstehenden Flüssigkeit und mehrstündiger Behandlung mit trockenem Äther auf der Schüttelmaschine zarte, rotviolette, durchsichtige Kryställchen lieferte.

Bei der Jodbestimmung gaben 0,2601 g Substanz 0,2795 g AgJ; entsprechend 58,07 % J.

Berechnet für das Dijodid

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5 \\ [C_6H_3(CH_3)_2]_2 \end{array}\right> AsJ_2 : 41{,}24\ \%\ J$$

und für das Perjodid

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5 \\ [C_6H_3(CH_3)_2]_2 \end{array}\right> AsJ_2J_2 : 58{,}39\ \%\ J.$$

Also liegt hier ein Perjodid vor.

Der Schmelzpunkt desselben lag bei 123° C.

Es löst sich in Alkohol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht, nicht aber in Äther und Petroläther.

Dieses hier erhaltene Perjodid bildete sich immer, sowohl wenn das Arsin, als auch wenn Jod im Überschuss angewandt wurde, und alle Versuche, dasselbe in das Dijodid überzuführen, scheiterten. Ich erhitzte das Perjodid mit der berechneten Menge Arsin am Rückflusskühler, im Einschmelzrohre bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Lösungsmitteln; aber weder hierdurch, noch durch Erhitzen der beiden Komponenten allein, gelangte ich zum gewünschten Resultate.

10.

m-Dixylylphenylarsinhydroxyd.

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{array}\right> As \left< \begin{array}{l} OH \\ OH. \end{array}\right.$$

Analog der im ersten Abschnitt angegebenen Darstellungsweise des Dipseudocumylphenylarsinhydroxydes verfuhr ich hier, um aus dem m-Dixylylphenylarsindibromid das Hydroxyd zu gewinnen.

Wenn auch das Bromid nicht analysenrein erhalten werden konnte, so konnte man es doch zur Darstellung des Hydroxydes verwenden. Die alkoholische Lösung desselben wurde mit Kalilauge im Überschusse circa 1 Stunde

am Rückflusskühler erhitzt, wodurch sich folgende Reaktion vollzog:

$$C_6H_5[C_6H_3(CH_3)_2]_2As.Br_2 + 2KOH =$$
$$C_6H_5[C_6H_3(CH_3)_2]_2As(OH)_2 + 2KBr.$$

Hierauf wurde durch Einleiten von Kohlensäure das überschüssige Kaliumhydrat gefällt, an der Saugpumpe filtriert und der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen; das Filtrat gab, zur Trockene verdampft, eine glasartige, harte, gelbbraune Masse, die mit absolutem Alkohol extrahiert und durch Kochen mit Tierkohle entfärbt wurde.

Durch Wasserzusatz entstand eine milchweisse Trübung, woraus nach längerem Stehen das Hydroxyd sich in weissen Krystallen an den Wandungen ausschied. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther besass das Hydroxyd, an der Luft getrocknet, den Schmelzpunkt 112°.

Durch längeres Trocknen bei 100° oder wochenlanges Stehen über konzentrierter Schwefelsäure verwittern die Krystalle, indem sie unter Verlust eines Moleküles Wasser übergehen in das

11.

m-Dixylylphenylarsinoxyd.

$$O=As\begin{cases}C_6H_5\\C_6H_3(CH_3)_2\\C_6H_3(CH_3)_2.\end{cases}$$

Der Schmelzpunkt lag nun bei 119—120° C.

1,2945 g des Hydroxydes verloren beim Trocknen 0,0565 g H_2O; entsprechend 4,37 %, während die Theorie 4,55 % verlangt.

Elementaranalyse des Oxydes: 0,2109 g Substanz gaben 0,5390 g CO_2 und 0,1152 g H_2O.

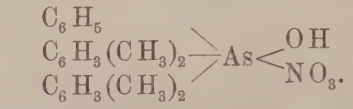
Berechnet für: $C_6H_5.[C_6H_3(CH_3)_2]_2AsO$.	Gefunden:
C 69,85 %	69,71 %
H 6,09 %.	6,07 %.

Das m-Dixylylphenylarsinoxyd löst sich in Alkohol, Eisessig und Benzol, dagegen fast nicht in Äther und Petroläther.

In salpetersäurehaltigem Wasser löst sich das Oxyd in der Hitze zum Hydroxydnitrat.

12.

m-Dixylylphenylarsinhydroxydnitrat.



Man kocht das Hydroxyd oder das Oxyd mit viel Wasser unter Zusatz kleiner Portionen verdünnter Salpetersäure so lange, bis alles gelöst ist, worauf beim Erkalten der neue Körper in öligen Tropfen an den Wandungen sich ausscheidet. Nach einigen Tagen erstarrt das Öl zu schönen, durchsichtigen Krystallen, die mit kaltem Wasser gewaschen und hierauf getrocknet werden.

Der Schmelzpunkt liegt bei 126°.

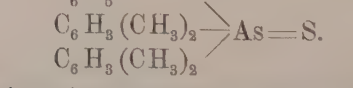
Stickstoffbestimmung:

0,2031 g Substanz lieferten bei 20° C und 756 mm Barometerdruck: 6,3 ccm N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.[C_6H_3(CH_3)_2]_2As.OH.NO_3$.	
N 3,18%	3,53%

13.

m-Dixylylphenylarsinsulfid.



Ebenso wie beim Dipseudocumylphenylarsin gelang es mir auch hier nicht, durch längeres Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte alkoholische Lösung des Oxydes, das Sulfid zu erhalten.

Ich verfuhr daher folgendermassen: zunächst bereitete ich eine Schwefelammoniumlösung, indem ich in heissen Alkohol zuerst Ammoniak und dann Schwefelwasserstoff einleitete unter Zusatz von Schwefelblumen.

Durch 6stündiges Erhitzen des Hydroxydes mit dieser Lösung im zugeschmolzenen Rohr auf 110° trat nun die Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel ein.

Der Inhalt des Rohres zeigte Schwefelkrystalle und eine zähe Masse am Boden; durch Lösen derselben in heissem Alkohol und Filtrieren vom überschüssigen Schwefel erhielt ich das Sulfid in hellgelben Krystallen.

Durch mehrmaliges Umkrystallisieren gelang es mir, das Arsinsulfid analysenrein zu erhalten. Die so gewonnenen kleinen, fast farblosen, prismatischen Kryställchen zeigten den Schmelzpunkt 123°.

Die nach Carius ausgeführte Schwefelbestimmung ergab:

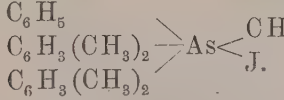
0,2724 g Substanz lieferten 0,1630 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 8,12 %.	8,22 %.

Additionsprodukte des m-Dixylylphenylarsins mit Alkyljodiden.

14.

m-Dixylylphenylmethylarsoniumjodid.



2 g des Arsins wurden mit circa 30 g Jodmethyl, in welchem sie sich glatt lösten, ungefähr 3 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Die Lösung färbte sich bald hellgelb, und nach Vollendung der Reaktion wurde das überschüssige Jodmethyl abdestilliert.

Die hierbei zurückbleibende, fast reinweisse Masse wurde durch Behandlung mit Äther vom unveränderten Arsin befreit. So erhielt ich ein weisses, feinkörniges Pulver, das zuerst aus Alkohol und Wasser und schliesslich aus Alkohol-Äther umkrystallisiert wurde.

Es resultierten schöne, glänzende, blendendweisse Krystalle. Jod-Bestimmung: Durch Ausfällen des Jod mit salpetersaurem Silber erhielt ich aus 0,3664 g Substanz 0,1697 g AgJ.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5[C_6H_3(CH_3)_2]_2AsCH_3J$	
J 25,19 %.	25,03 %.

Das m-Dixylylphenylmethylarsoniumjodid löst sich ausserordentlich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig; aber es ist schwer löslich in heissem Wasser und unlöslich in Äther und Petroläther.

Der Schmelzpunkt liegt bei 184°.

Die Addition des Jodmethyls an das Arsin vollzog sich sehr rasch und verlief hier fast quantitativ.

In 2 bis 3 Stunden war die Reaktion vollendet.

Beim längeren Erhitzen wurde die Lösung gelb und nach Abdestillieren des Jodmethyls blieb dann eine zähe Masse, die durch beigemengte Perjodide rotbraun gefärbt war.

15.

m-Dixylylphenylmethylarsoniumhdyroxyd.

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix} \!\!-\!As\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ OH. \end{matrix}$$

Die alkoholische Lösung des m-Dixylylphenylmethylarsoniumjodids wurde mit feuchtem Silberoxyd im Überschuss so lange geschüttelt, bis im Filtrate kein Jod mehr nachgewiesen werden konnte. Nach circa 3 Stunden

filtriert man vom Silberoxyd und Jodsilber ab und verdunstet das stark alkalisch reagierende Filtrat im Vakuum-Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure.

Man erhält schliesslich einen weissen, krystallinischen Körper, der stark Kohlensäure aus der Luft anzieht und sich daher schwer umkrystallisieren lässt.

Eine Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0,1302 g Substanz lieferten 0,3325 g CO_2 und 0,0815 g H_2O.

	Berechnet für: $C_6H_5.[C_6H_3(CH_3)_2]_2As.CH_3OH$.	Gefunden:
C	70,05 %	69,65 %
H	6,85 %.	6,96 %.

Es liegt also das gewünschte m-Dixylylphenylmethylarsoniumhydroxyd vor; bei der Schmelzpunktbestimmung begann es bei 121° zu erweichen und schmolz bei 122°.

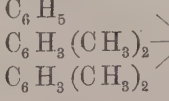
Es löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Benzol.

Beim längeren Erhitzen des m-Dixylylphenylmethylarsoniumhydroxydes auf 140° im Trockenschrank spaltet es fast quantitativ Methylalkohol ab, wobei sich das ursprüngliche Arsin zurückbildet.

Die Untersuchungen mit den analogen Triphenyl-, Tritolyl-, Trixylylarsinen und meinem im ersten Abschnitt beschriebenen Dipseudocumylphenylarsin haben dieselben Resultate ergeben.

16.

m-Dixylylphenylmethylarsoniumchlorid.



Durch vorsichtiges Neutralisieren der alkoholischen Lösung der soeben beschriebenen Base mit sehr verdünnter Salzsäure entsteht das m-Dixylylphenylmethylarsoniumchlorid.

Nach Verdunsten der Lösung blieben harte, durchsichtige Krystalle zurück, welche mit Äther gewaschen und aus Chloroform unter Zusatz von Äther umkrystallisiert wurden.

Ich erhielt so schöne, farblose, zu Rosetten vereinigte Kryställchen.

Der Schmelzpunkt lag bei 191 °.

Chlorbestimmung:

0,1872 g Substanz lieferten 0,0660 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.[C_6H_3(CH_3)_2]_2As.CH_3Cl$	
Cl 8,61 %	8,72 %

Das Chlorid löst sich leicht in Chloroform, Alkohol und Wasser.

Durch Zusatz der berechneten Menge Platinchlorid zur alkoholischen Lösung des m-Dixylylphenylmethylarsoniumchlorids erhielt ich das:

17.

m-Dixylylphenylmethylarsoniumplatinchlorid

$$\left\{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \\ C_6H_3(CH_3)_2 \end{matrix}\right\rangle As\left\langle\begin{matrix} CH_3 \\ Cl \end{matrix}\right\}_2 PtCl_4$$

als orangefarbiges mikrokrystallinisches Pulver, das aus Chloroform, worin es leicht löslich ist, unter Zusatz von Alkohol bis zur eintretenden Trübung in rotgelben Kryställchen erhalten wurde.

Der Schmelzpunkt lag genau bei 276 °.

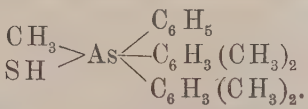
Das Platindoppelsalz ist in Chloroform leicht, in Alkohol schwer löslich, in Äther und Wasser dagegen unlöslich.

Bei der Analyse lieferten 0,5712 g Substanz 0,0957 g Pt.

Berechnet:	Gefunden:
Pt 16,71 %	16,76 %

18.

m-Dixylylphenylmethylarsoniumhydrosulfid.



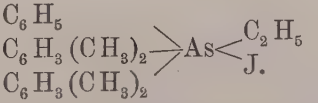
Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung von m-Dixylylphenylmethylarsoniumhydroxyd trat zunächst Gelbfärbung auf und dann später Rotfärbung. Es schieden sich rote Kryställchen aus, die aber beim Trocknen im Vakuum-Exsikkator wieder hellgelb wurden.

Dasselbe trat auch ein beim Verdunsten der Lösung im Vakuum-Exsikkator, welche Operation mehrere Wochen in Anspruch nahm; ich erhielt einen hellgelben, zähen Sirup, der schliesslich zu einer festen, spröden Masse erstarrte, die einen widerlichen Geruch besass. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade wurde derselbe noch intensiver, verschwand aber nicht vollständig.

Mehrere Schwefelbestimmungen, die je nach Verlauf von einigen Wochen ausgeführt wurden, ergaben einen immer geringer werdenden Schwefelgehalt; es trat also beim Aufbewahren eine Abspaltung — wahrscheinlich von Methylsulfhydrat — ein, die beim Erhitzen noch rascher vor sich ging. Es blieb eine hellgelbe, zähe Masse zurück, aus der kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte.

19.

m-Dixylylphenyläthylarsoniumjodid.



Da das Erhitzen des Arsins mit einem grossen Überschuss von Jodäthyl am Rückflusskühler auch nach Verlauf von 24 Stunden nicht die geringste Ausbeute ergab, wurde versucht, ob die Reaktion bei höherer Temperatur im Einschmelzrohre vor sich gehe.

Es wurden 2 g m-Dixylylphenylarsin mit 30 g Jodäthyl 48 Stunden lang im zugeschmolzenen Rohre beim ersten Versuch auf 170° und bei einem zweiten auf 110° erhitzt. Wenn auch in beiden Fällen die Ausbeute immerhin noch ziemlich gering war, so erwies sich doch das Resultat vom zweiten Versuch als günstiger, da nicht soviele Perjodide und Verharzungsprodukte entstanden waren.

Der Inhalt des Rohres, der in beiden Fällen rot gefärbt war, wurde durch Abdestillieren vom überschüssigen Jodäthyl befreit. Das hierbei zurückbleibende rote Öl wurde dann durch wiederholte Behandlung mit Äther teilweise fest, blieb aber noch klebrig.

Ich leitete nun in die heisse, alkoholische Lösung dieser Masse Schwefeligsäuregas bis zur Entfärbung ein. Durch Wasserzusatz schied sich ein zäher, hellgelber Körper aus, der aber durch Reiben mit einem Glasstabe pulverig wurde. Nach Waschen mit Äther auf dem Thonteller und Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Äther bis zur eintretenden Trübung erhielt ich hellgelbe, rhombische Kryställchen.

Die Jodbestimmung ergab folgende Zahlen:

0,2774 g Substanz lieferten 0,1250 g AgJ.

Berechnet:	Gefunden:
C_6H_5 $C_6H_3(CH_3)_2 > As < \begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}$ $C_6H_3(CH_3)_2$	
J 24,52 %.	24,35 %.

Das m-Dixylylphenyläthylarsoniumjodid löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, ist aber auch ziemlich leicht in heissem Wasser löslich, dagegen unlöslich in Äther und Petroläther. Es schmilzt bei 157° C.

20.

Trinitro-m-Dixylylphenylarsinoxyd.

$$O = As \begin{matrix} C_6H_4NO_2 \\ C_6H_2(CH_3)_2NO_2 \\ C_6H_2(CH_3)_2NO_2. \end{matrix}$$

2 g m-Dixylylphenylarsin wurden in ein auf 50° erwärmtes Gemisch von 80 g rauchender Salpetersäure und 160 g konzentrierter Schwefelsäure langsam unter Umrühren eingetragen. Unter Ausstossen von roten Dämpfen löste es sich glatt auf, und nach einstündigem Stehen wurde die Flüssigkeit in Eiswasser oder besser auf Schnee gegossen. Es schied sich nun das Nitroprodukt in rotgelben Flocken aus, die wahrscheinlich aus zwei isomeren Verbindungen bestanden und sich durch Behandeln mit siedendem Alkohol leicht trennen liessen. In diesem war die zähe, harzige, rotgefärbte Verbindung leicht löslich, während die isomere als fast farbloses Pulver zurückblieb. Durch Umkrystallisieren aus Chloroform und Alkoholzusatz wurde letzteres als hellgelbes, krystallinisches Pulver erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung mit 0,1625 g Substanz ergab 11,7 ccm N bei 764 mm Barometerstand und 15° C.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4NO_2[C_6H_2(CH_3)_2NO_2]_2AsO$	
N 8,19 %.	8,48 %.

Das Trinitro-m-Dixylylphenylarsinoxyd schmilzt bei 245° unter Bräunung.

Es ist leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in heissem Alkohol und fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech verpufft es.

Versuch zur Darstellung eines Ketobetaïns.

21.

m-Dixylylphenylphenacylarsoniumbromid oder Bromwasserstoffsaures m-Dixylyldiphenylarsinketobetaïn.

$$\left.\begin{array}{l}C_6H_5\\ C_6H_3(CH_3)_2\\ C_6H_3(CH_3)_2\end{array}\right\rangle As \left\langle\begin{array}{l}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_5\\ Br.\end{array}\right.$$

2 g m-Dixylylphenylarsin wurden mit der theoretischen Menge ω-Monobromacetophenon im zugeschmolzenen Rohre

im Wasserbade 48 Stunden lang auf 85° C. erwärmt. Das sehr bald erweichende Gemisch wurde rasch gelblich und zuletzt gelbrot. Der Röhreninhalt, der noch intensiven Geruch nach Bromacetophenon besass, wurde wiederholt mit Äther behandelt, um nicht in Reaktion getretenes Arsin zu entfernen; die hierbei zurückbleibende, zähe, hellgelbe Masse wurde auf einem Thonteller nochmals mit Äther gewaschen.

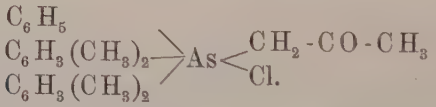
Durch Lösen in wenig Alkohol und Zusatz von Äther bis zur eintretenden Trübung entstanden nach öfterem Reiben mit einem Glasstab und stundenlangem Schütteln kleine, zarte, wasserhelle Kryställchen. Dieselben wurden filtriert und mit Äther nachgewaschen und zeigten nach dem Trocknen den Schmelzpunkt 156°.

Da die Ausbeute äusserst gering war, musste von weiteren Untersuchungen Abstand genommen werden

Der entstandene Körper war in Alkohol und heissem Wasser sehr leicht löslich und gab mit salpetersaurem Silber einen gelbweissen Niederschlag von Bromsilber. In Äther war er vollkommen unlöslich.

22.

Versuch zur Darstellung des salzsauren m-Dixylylphenylmethylarsenketobetaïns oder m-Dixylylphenylacetonylarsoniumchlorids.



Während also durch Vereinigung des Arsins mit Bromacetophenon ein Reaktionsprodukt entstand, aus welchem, wenn auch nur in sehr geringer Menge, ein Körper isoliert werden konnte, gelang es mir trotz der verschiedensten Versuche nicht, das Additionsprodukt des Arsins mit Chloraceton zu erhalten. Ich erhitzte die

molekularen Mengen der beiden Komponenten im zugeschmolzenen Rohre auf 85°; es bildete sich eine rotbraune, zähe Masse, aus der sich beim Erkalten das ursprüngliche Arsin teilweise wieder in Kryställchen ausschied. In Äther löste sich fast alles unter Rücklassung einer braunen, klebrigen Substanz. In wenig Alkohol gelöst, entstand auf Zusatz von Äther starke Trübung, und nach einigen Tagen schied sich ein rotes Öl aus, das aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Oxydationsprodukte des m-Dixylylphenylarsins.

Es wurde auch hierbei zuerst die Oxydation mit Kaliumpermanganat versucht, in der Hoffnung, dass günstigere Resultate als beim Dipseudocumylphenylarsin erzielt würden; da beim m-Dixylylphenylarsin nur vier Methylgruppen im Molekül enthalten sind, so wäre es hier möglich gewesen, dass die Oxydation hätte gleichmässiger verlaufen können.

3 g m-Dixylylphenylarsin wurden mit einer Lösung von 4 g Kalihydrat in wenig Wasser zu einem äusserst feinen Brei zerrieben und dann auf 100 ccm verdünnt.

Durch Einstellen des Gefässes in ein geräumiges Wasserbad wurde die Temperatur beständig auf 60° gehalten.

Alsdann wurde durch einen Tropftrichter eine Lösung von 6,2 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser in sehr kleinen Portionen zugefügt und vermittelst einer Wasserturbine das Reaktionsgemisch beständig in Bewegung erhalten. Die Operation dauerte 6 Wochen. Nach Filtrieren vom Braunstein wurde nahezu neutralisiert und auf die Hälfte des Volumens eingedampft, dann von der in grosser Menge ausgeschiedenen, gallertartigen Kieselsäure getrennt und nun das Oxydationsprodukt durch Salzsäure als weisser Niederschlag gefällt.

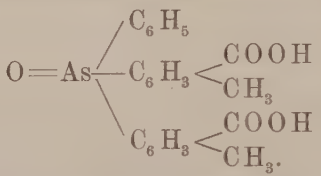
Nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich es als feines, weisses Pulver, das über Schwefelsäure getrocknet und dann analysiert wurde.

Die hierbei erhaltenen Resultate aber bewiesen wieder nur, dass ein Gemisch verschieden hoher Oxydationsprodukte entstanden war.

Daher versuchte ich die Oxydation des Arsins mit verdünnter Salpetersäure von der Dichte 1,2 im zugeschmolzenen Rohre.

23.

Phenylditolylarsinoxyddicarbonsäure.



2 g m-Dixylylphenylarsin wurden genau mit der berechneten Menge Salpetersäure von der Dichte 1,2 im Einschmelzrohre 10 Stunden lang erhitzt: zuerst 3 Stunden auf circa 100°, dann 2 Stunden auf 120°, 2 Stunden auf 140° und schliesslich 3 Stunden auf 170°.

Beim Öffnen der Röhren zeigte sich ziemlich hoher Druck. Der Inhalt bestand aus einer festen, zusammengeschmolzenen Masse und einer hellgelben Flüssigkeit.

Durch Lösen in verdünntem Ammoniak und fraktionierte Fällung mit Salpetersäure oder Salzsäure und hierauf zweimaliges Umkrystallisieren aus heissem, verdünntem Alkohol erhielt ich die Säure als ein hellgelbes, amorphes Pulver.

Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Phenylditolylarsinoxyddicarbonsäure lag ungefähr zwischen 194 und 198°.

Sie ist in kaltem Alkohol sehr leicht löslich, hingegen sehr schwer in heissem Wasser und unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

In alkalischen Flüssigkeiten löst sie sich sogleich unter Bildung des betreffenden Salzes.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

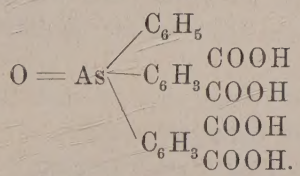
0,2041 g Substanz lieferten 0,4454 g CO_2 und 0,0824 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5.[C_6H_3CH_3.COOH]_2AsO$	
C 60,27 %	59,52 %
H 4,34 %.	4,49 %.

Bei der Titration brauchten 0,2112 g Substanz 9,8 ccm $^1/_{10}$ Normal-Natronlösung, während die Theorie 9,6 ccm verlangt; hiermit ist erwiesen, dass die Säure zweibasisch ist.

24.

s-Phenylarsinoxyddiphenyltetracarbonsäure.



Bei der Darstellung dieses Körpers verfuhr ich ganz ähnlich, wie bei den früheren Oxydationsprodukten.

Es wurden 2 g m-Dixylylphenylarsin mit einem kleinen Überschuss an Salpetersäure (Dichte 1,2) im Einschmelzrohre circa 15 Stunden auf höhere Temperatur — von 110 bis circa 180° — erhitzt.

Nach vorsichtigem Öffnen des vollständig erkalteten Rohres entwichen Stickoxyde unter hohem Druck.

Das aus dem Rohre erhaltene Produkt, eine hellgelbe, zusammengeschmolzene Masse, wurde durch mehrmaliges Lösen in Ammoniak und fraktioniertes Fällen mit verdünnter Salzsäure gereinigt; hierauf wurde es noch aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisiert, dann auf Thonteller gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Elementaranalyse:

0,2011 g Substanz lieferten bei der Kohlenwasserstoffbestimmung 0,3898 g CO_2 und 0,0561 g H_2O, und 0,4022 g gaben bei der Arsenbestimmung 0,1243 g $Mg_2As_2O_7$.

	Berechnet für:	Gefunden:
$O=As(C_6H_5)[C_6H_3(COOH)_2]_2$		
C	53,01 %	52,87 %
H	3,01 %	3,10 %
As	15,06 %.	14,95 %.

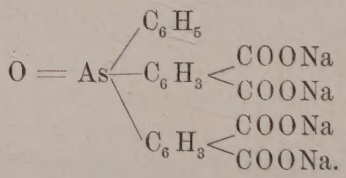
Die hier vorliegende symmetrische Phenylarsinoxyddiphenyltetracarbonsäure schmilzt bei 213°—214°.

Sie ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich, fast ebenso in heissem Wasser, während sie in den anderen Lösungsmitteln unlöslich ist.

In Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien löst sich die Säure sehr leicht, in letzteren unter Aufbrausen.

Eine Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Natronlösung und Phenolphtaleïn als Indikator ergab:

0,2112 g der Säure verbrauchten 17,3 ccm, während die Theorie 17,0 verlangt, entsprechend dem Natronsalze der Phenylarsinoxyddiphenyltetracarbonsäure:



Ebenso wie bei den Oxydationsprodukten des Dipseudocumylphenylarsins war auch hierbei die Dicarbonsäure von beigemengten Nitroverbindungen etwas gelb gefärbt, während die Tetracarbonsäure fast ganz rein weiss war.

Zur Krystallisation konnte keine von beiden gebracht werden.

Aus heissem Alkohol unter Zusatz von Wasser fällt die Dicarbonsäure nach längerem Stehen in Flocken, während die Tetracarbonsäure so gereinigt schon etwas krystallinisches Aussehen besass.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landes-Universität zu Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Michaelis ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, die er mir während meiner Arbeit zu Teil werden liess.

Die Messung der Krystalle wurde im mineralogischen Institut der Landes-Universität zu Rostock vorgenommen.

Auch Herrn Professor Dr. E. Geinitz sage ich für die bereitwillige Hilfe, die er mir dabei erwies, meinen ergebensten Dank.